

JP03/15558

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

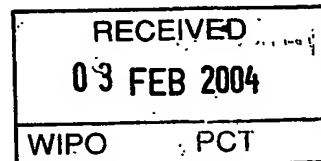
04.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年12月24日

出願番号
Application Number: 特願2002-372835
[ST. 10/C]: [JP2002-372835]



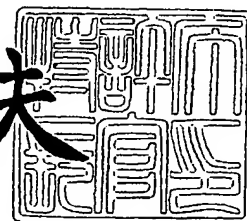
出願人
Applicant(s): 株式会社トクヤマ

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 1月16日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3112143

【書類名】 特許願
【整理番号】 TKP0212241
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】

【住所又は居所】 山口県徳山市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内

【氏名】 森 力宏

【特許出願人】

【識別番号】 000003182

【氏名又は名称】 株式会社トクヤマ

【代表者】 中原 茂明

【連絡先】 東京都渋谷区渋谷 3 丁目 3 番 1 号 株式会社トクヤマ
知的財産部 電話 0 3 - 3 4 9 9 - 8 9 4 6

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003584

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 コーティング用組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 マレイミド化合物 0.01～20 重量%を含んでなるラジカル重合性単量体成分 100 重量部及びアミン化合物 0.1～20 重量部を含有してなることを特徴とするコーティング用組成物。

【請求項 2】 前記ラジカル重合性単量体成分の 0.1～20 重量%が、シラノール基又は加水分解によりシラノール基を生成する基を有するラジカル重合性単量体及び／又はイソシアネート基を有するラジカル重合性単量体であることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】 前記ラジカル重合性単量体成分の 0.1～50 重量%が、分子内に少なくとも 1つのオキシカルボニル基（但し、アクリロイルオキシ基およびメタクリロイルオキシ基に含まれるオキシカルボニル基は除く）を有するラジカル重合性単量体である請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】 フォトクロミック化合物を 0.01～20 重量部含んでなる請求項 1 乃至 3 の何れかに記載の組成物。

【請求項 5】 25℃における粘度が 20～1000 cPである請求項 1 乃至 4 の何れかに記載の組成物。

【請求項 6】 光透過性基材の少なくとも一方の面上に請求項 1 乃至 5 の何れかに記載の組成物の硬化体からなる被覆層が形成されてなることを特徴とする光学物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プラスチック眼鏡レンズ等の光学材料にフォトクロミック性を付与するためのコーティング剤として好適に使用できるコーティング用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

フォトクロミック眼鏡とは、太陽光のような紫外線を含む光が照射される屋外ではレンズが速やかに着色してサングラスとして機能し、そのような光の照射がない屋内においては退色して透明な通常的眼鏡として機能する眼鏡であり、近年その需要は増大している。

【0003】

フォトクロミック性を有するプラスチックレンズの製造方法としては、フォトクロミック性を有しないレンズの表面にフォトクロミック化合物を含浸させる方法（以下、含浸法という）、あるいはプラスチックレンズの表面にフォトクロミック性を有する層（フォトクロミックコート層）を設ける方法（以下、コーティング法という）、あるいはモノマーにフォトクロミック化合物を溶解させそれを重合させることにより直接フォトクロミックレンズを得る方法（以下、練り混み法という）が知られている。これらの方法の中でもコーティング法は、他の2つの方法と比べて、原理的にはどのようなレンズ基材に対しても簡単にフォトクロミック性を付与できるという利点を有している。たとえば、含浸法においては基材レンズとしてフォトクロミック化合物が拡散し易い柔らかい基材を用いる必要があり、また練りこみ法においても良好なフォトクロミック性を発現させるためには特殊なモノマー組成物を使用する必要があるのに対し、コーティング法においては、このような基材に対する制約はない。

【0004】

このようにコーティング法はフォトクロミックプラスチックレンズの製法として優れた方法であるといえるが、基材さらには必要に応じてフォトクロミックコート層上に形成されるハードコート層に対して十分な密着性を有し、且つ良好なフォトクロミック特性を発現するフォトクロミックコート層を形成する技術は未だ確立されていない。

【0005】

従来、コーティング方法としては、(i)ウレタンオリゴマー中にフォトクロミック化合物を溶解させたものをレンズ表面に塗布し、それを硬化する方法（特許文献1参照）、(ii)単官能、2官能および多官能ラジカル重合性単量体を組み合わせた重合性単量体組成物にフォトクロミック化合物を溶解し、それをレンズ表

面に塗布し、硬化する方法（特許文献2参照）、(iii) 2種類以上の2官能（メタ）アクリルモノマーのみの組み合わせからなるモノマー組成物にフォトクロミック化合物を溶解し、それをレンズ表面に塗布、硬化する方法（特許文献3参照）、(iv) N-アルコキシメチル（メタ）アクリルアミド、触媒（好ましくは酸性触媒）及びフォトクロミック化合物等からなる組成物をレンズ表面に塗布、熱硬化する方法（特許文献4参照）等が知られている。しかしながら、上記(i)の方法には、得られるフォトクロミックコート層の架橋密度が低いためにフォトクロミック特性の温度依存性が大きくなるばかりでなく、フォトクロミックコート層上にハードコートを施用する際にハードコート液中にフォトクロミック化合物が溶出するなどといった問題がある。また(ii)、(iii)及び(iv)の方法には、眼鏡レンズ基材とフォトクロミックコート層との密着性が十分でないという問題がある。

【0006】

【特許文献1】

国際公開第98/37115号パンフレット

【特許文献2】

米国特許第5914174号公報

【特許文献3】

国際公開第01/02449号パンフレット

【特許文献4】

国際公開第00/36047号パンフレット

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明は、プラスチックレンズ等の基材に施用して、該基材表面上にフォトクロミック特性が良好で且つ基材との密着性に優れるフォトクロミックコート層を形成することができるコーティング用組成物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は上記課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、基材に対して高い密着性を有するコート層を与えるコーティング剤として、「シラノール基または加水分解によりシラノール基を生成する基を有するラジカル重合性単量体を含むラジカル重合性単量体、アミン化合物およびフォトクロミック化合物を夫々特定量含有してなる硬化性組成物」からなるフォトクロミックコーティング剤（以下、接着性フォトクロミックコーティング剤ともいう）を見出すことに成功した（特願 2001-227374 号）。しかしながら、本発明者等が上記接着性フォトクロミックコーティング剤について更に詳細な検討を行ったところ、該コーティング剤を施用して得られるフォトクロミック層は、初期密着性は高いものの高湿度の条件下で長時間保存した場合には密着性が低下しコート層が剥離する場合があることが判明した。

【0009】

そこで、上記のような過酷な条件下で保存しても基材との密着性が低下しないコーティング組成物を提供すべく更に検討を行ったところ、上記接着性フォトクロミックコーティング剤中にマレイミド化合物を配合することによりその目的が達成させること、更にはマレイミド化合物を添加すれば上記シラン系のモノマーを含有しなくとも同様の効果が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

即ち、第一の本発明は、

(I) マレイミド化合物 0.01～20 重量% 含んでなるラジカル重合性単量体成分 100 重量部および

(II) アミン化合物 0.1～20 重量部
を含有してなることを特徴とするコーティング用組成物である。

【0011】

上記本発明の組成物は、プラスチックレンズ等の基材上に密着性および密着耐久性の高い被膜を形成できるという特徴を有するが、その中でも重合性単量体成分中に「シラノール基又は加水分解によりシラノール基を生成する基を有するラジカル重合性単量体（以下、単に「シリルモノマー」ともいう）及び／又はイソ

シアネート基を有するラジカル重合性単量体（以下、単に「イソシアネートモノマー」ともいう）」を0.1～20重量%含有してなるもの又は「シリルモノマー及びイソシアネートモノマー以外のラジカル重合性単量体であって、分子内に少なくとも1つのオキシカルボニル基（但し、アクリロイルオキシ基およびメタクリロイルオキシ基に含まれるオキシカルボニル基は除く）を有するラジカル重合性単量体（以下、単に「エステル結合含有モノマー」ともいう）。」を0.1～50重量%含有してなるものは特にその効果が高い。

【0012】

さらに、(I) 重合性単量体成分100重量部に対してフォトクロミック化合物を0.01～20重量部含んでなる組成物は、該組成物を用いることによって、フォトクロミック特性が良好で且つ高湿度下で長期間保存しても基材に密着しているフォトクロミックコート層を形成することができるので、前記コーティング法用のコーティング剤として特に有用である。

【0013】

また、上記本発明の組成物からなるコーティング剤を施用してフォトクロミックレンズを製造する場合、フォトクロミック化合物の含有量によっては十分な発色濃度を得るためにはフォトクロミックコート層の厚さを例えば40 μ m程度と厚くする必要があるが、その25℃における粘度が20～1000cPであるものを用いることにより、スピンコート法といった簡便な方法で均一な膜厚のコート層を容易に形成することが可能となる。

【0014】

また、第二の本発明は、光透過性基材の少なくとも一方の面上に本発明のコーティング用組成物の硬化体からなる被覆層が形成されてなることを特徴とする光学物品である。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明の組成物は、(I) ラジカル重合性単量体成分と (II) アミン化合物成分とを含有してなるが、本発明の効果をj得るために、上記 (I) 成分にはマレイミド化合物 {以下、(I-1)成分と略記することもある。} 0.01～20重量%

含まれる必要がある。(I)成分中における(I-1)成分の含有量が0.01重量%未満の時には十分な密着性が得られず、また20重量%を越えるときには(I-1)成分は固体の場合が多いため(I)成分に対するその溶解性が問題となり、さらにフォトリソミック化合物を配合した場合において発色濃度あるいは退色速度といったフォトリソミック特性が低下する。効果の観点から(I)成分は、0.05~15重量%、特に0.1~10重量%の(I-1)成分を含有するのが好適である。

【0016】

また本発明の組成物には、本発明の組成物を用いたコーティング層とプラスチックレンズ等の基材間の密着性及びハードコート層と本発明の組成物を用いたコーティング層間の密着性をさらに向上させるために、(I)成分中にシリルモノマー及び／又はイソシアネートモノマー {以下、(I-2)成分と略記することもある。}並びに／又はエステル結合含有モノマー {以下、(I-3)成分と略記することもある。}がそれぞれ0.1~20重量%及び0.1~50重量%含まれても構わない。(I)成分中における(I-2)成分の含有量が0.1重量%未満の時には更なる密着性の向上効果が見られず、また20重量%を越えるときにはフォトリソミック化合物を配合した場合において発色濃度あるいは退色速度といったフォトリソミック特性が低下する。また、(I)成分中における(I-3)成分の含有量が0.1重量%未満の時には更なる密着性の向上効果が見られず、また50重量%を越えるときにはフォトリソミック化合物を配合した場合において発色濃度あるいは退色速度といったフォトリソミック特性、組成物の粘度及び密着性などの全て物性を満足することが困難となる。効果の観点から(I)成分は、(I-1)成分の他に0.5~20重量%の(I-2)成分及び／又は0.5~40重量%の(I-3)成分、特に1~10重量%の(I-2)成分及び／又は1~30重量%の(I-3)成分を含有するのが好適である。

【0017】

[成分(I):ラジカル重合性単量体成分についての説明]

以下に、本発明で使用する(I)成分の各成分について詳しく説明する。

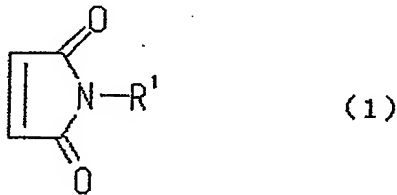
【0018】

〔成分(I-1)：マレイミド化合物についての説明〕

本発明におけるマレイミド化合物（該マレイミド化合物もラジカル重合性を示す単量体である）は、マレイミド又はその誘導体であれば公知の化合物が何ら制限なく用いることができるが、好適なものとして下記一般式（1）～（3）で表される化合物を挙げることができる。

【0019】

【化1】

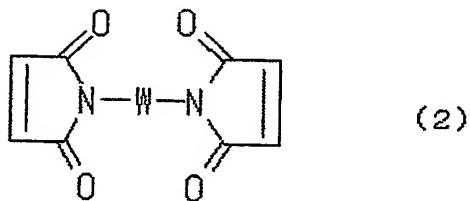


【0020】

（式中、R¹は置換若しくは非置換のアルキル基、置換基若しくは非置換のアリール基、または置換基若しくは非置換のクロアルキル基である。）

【0021】

【化2】

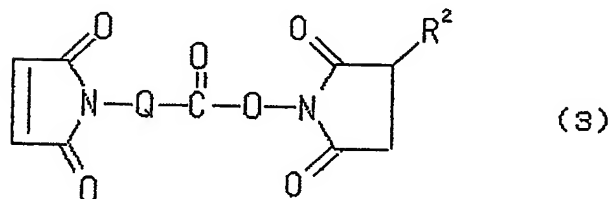


【0022】

（式中、Wは2価の有機残基である。）

【0023】

【化3】



【0024】

(式中、Qは2価の有機残基であり、R²は水素原子若しくはスルホン酸ナトリウム基である。)

上記一般式(1)中のR¹は置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基 または置換若しくは非置換のシクロアルキル基を示す。入手のし易さ等の点から炭素数が1~20、特に1~15であるアルキル基、環を構成する炭素原子の数が6~10であるアリール基、または環を構成する炭素原子の数が3~10であるシクロアルキル基であることが好ましい。また当該アルキル基、アリール基またはシクロアルキル基は置換基を有していてもよく、当該置換基としては、アリール基またはシクロアルキル基の置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基等の炭素数1~10のアルキル基；クロロメチル基、トリフルオロメチル基等の炭素数1~10のハロゲン化アルキル基；メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~10のアルコキシ基；メチルエステル基、エチルエステル基等の炭素数2~10のエステル基；アセチル基、プロピオニル基、オレイル基、ベンゾイル基等の炭素数2~10のアシル基；メチルアミノ基、アミノ基、及びメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の炭素数1~10の置換アミノ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；ヒドロキシ基；カルボキシ基；メルカプト基；シアノ基；ニトロ基等が挙げられる。またアルキル基の置換基としては上記した置換基の中から炭素数1~10のアルキル基を除くものを挙げるができる。

【0025】

上記R¹としてのアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ラウリル基等が例示され、環を構成する炭素数6~10の置換又は非置換のアリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基等が例示され、環を構成する炭素数3~10の置換又は非置換のアリール基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が例示される。

【0026】

上記一般式(2)中のWは、2価の有機残基であり、好ましくは炭素数1~5

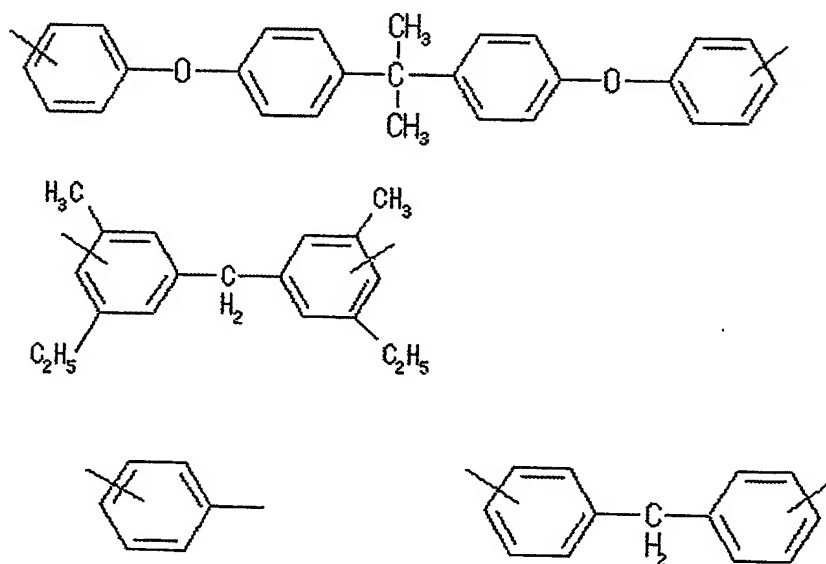
0の2価の有機残基である。当該有機残基の構造は特に限定されるものではなく、側鎖や置換基を有していてもよい。またその構造中に、エーテル結合、アミド結合、アミノ結合、ウレタン結合、チオエーテル結合等の炭素—炭素結合以外の結合を有していてもよく、さらにはオキサ基（ケトン炭素）が含まれていてもよい。該有機残基の有する置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等のアルキル基；メトキシ基、ヒドロキシル基、アミノ基、メルカプト基等が挙げられる。

【0027】

前記Wで示される2価の有機残基としては、炭素数1～30であるものがより好ましく、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ブチレン基等の炭素数1～15のアルキレン基；あるいは以下に示す基、並びにこれらの基に前記置換基が結合したもの等が例示される。

【0028】

【化4】



【0029】

上記一般式(3)中のQは、2価の有機残基であり、好ましくは炭素数1～30の2価の有機残基である。当該有機残基の構造は特に限定されるものではなく、側鎖や置換基を有していてもよい。またその構造中に、エーテル結合、アミド結合、アミノ結合、ウレタン結合、チオエーテル結合等の炭素—炭素結合以外の

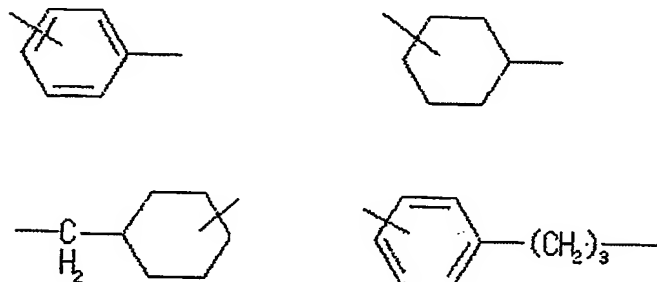
結合を有していてもよく、さらにはオキサ基（ケトン炭素）が含まれていてもよい。該有機残基の有する置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等のアルキル基；メトキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、メルカプト基等が挙げられる。

【0030】

前記Qで示される有機残基としては、炭素数1～15であるものがより好ましく、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ブチレン基等の炭素数1～15のアルキレン基；あるいは以下に示す基、並びにこれらの基に前記置換基が結合したもの等が例示される。

【0031】

【化5】



【0032】

また前記一般式中の R^2 は、水素原子もしくはスルホン酸ナトリウム基（即ち、基「 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 」）である。

【0033】

前記一般式（1）～（3）で示されるマレイミド化合物のうち、好適に使用できるものを具体的に例示すると、N-フェニルマレイミド、N-（2-クロロフェニル）マレイミド、N-（4-クロロフェニル）マレイミド、N-（2-ブロモフェニル）マレイミド、N-（2,4,6-トリブロモフェニル）マレイミド、N-（2-メチルフェニル）マレイミド、N-（3-メチルフェニル）マレイミド、N-（2,6-ジメチルフェニル）マレイミド、N-（4-エチルフェニル）マレイミド、N-（2,6-ジエチルフェニル）マレイミド、N-（4-ヒドロキシフェニル）マレイミド、N-（4-カルボキシフェニル）マレイミド

、N- (4-エチルエステルフェニル) マレイミド、N- (4-アセチルフェニル) マレイミド、N- (4-メトキシフェニル) マレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N- (2-クロロシクロヘキシル) マレイミド、N- (3-メチルシクロヘキシル) マレイミド、N-メチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N- (t-ブチル) マレイミド、N-オクチルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N, N' - (1, 4-フェニレン) ビスマレイミド、4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、ビス (3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル) メタン、2, 2-ビス[4- (4-マレイミドフェノキシ) フェニル]プロパン、m-マレイミドベンゾイル-N-ヒドロキシスクシンイミドエステル、スクシンイミジル-4- (N-マレイミドメチル) シクロヘキサ-1-カルボキシレート、スクシンイミジル-4- (p-マレイミドフェニル) ブチレート、N- (4-マレイミドブチリルオキシ) スルホスクシンイミドナトリウム塩、スルホスクシンイミジル-4- (N-マレイミドメチル) シクロヘキサ-1-カルボキシレート、スルホスクシンイミジル-4- (p-マレイミドフェニル) ブチレート等が挙げられる。なお、これらマレイミド化合物は単独あるいは数種混合して使用することができる。

【0034】

[(I-2)成分：シリルモノマーについての説明]

本発明において(I-2)成分として使用するシリルモノマーとは、シラノール基 ($\equiv \text{Si}-\text{OH}$) 又は加水分解によりシラノール基を生成する基と、ラジカル重合性基とを有する化合物意味し、当該シリルモノマーとしてはこのような条件を満足する公知の化合物が何ら制限なく使用できる。

【0035】

上記シリルモノマーにおける加水分解によりシラノール基を生成する基を具体的に例示すると、アルコキシシリル基 ($\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{R}$; Rはアルキル基である)、アリールオキシシリル基 ($\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Ar}$; Arは置換されていても良いアリール基である)、ハロゲン化シリル基 ($\equiv \text{Si}-\text{X}$; Xはハロゲン原子)、シリルオキシシリル基 ($\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$) 等が挙げられる。これらの基の中

でもシラノール基の生成のし易さ、合成や保存の容易さ、反応によりケイ素原子から脱離した基が硬化体の物性に与える影響の少なさ等の理由から、アルコキシシリル基又はシリルオキシシリル基、特に炭素数1～4のアルコキシシリル基が好ましく、メトキシシリル基またはエトキシシリル基が最も好ましい。

【0036】

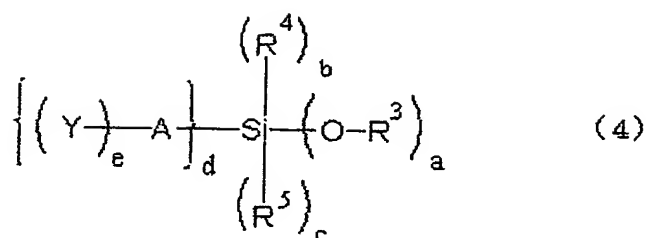
上記シリルモノマーにおけるラジカル重合性基としては、(メタ)アクリロイル基 {なお、(メタ)アクリロイルはアクリロイル又はメタクリロイルの意である。} ; (メタ)アクリロイルオキシ基、(メタ)アクリロイルアミノ基、(メタ)アクリロイルチオ基等の(メタ)アクリロイル基から誘導される基; ビニル基; アリル基; スチリル基等の公知のラジカル重合性基が挙げられる。なおラジカル重合性基がビニル基、アリル基またはスチリル基である場合には、当該ラジカル重合性基は置換基を有していてもよく、当該置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、クロロメチル基、トリフルオロメチル基等の炭素数1～4のアルキル基又はハロゲン化アルキル基; ハロゲン原子; シアノ基; ニトロ基; ならびに水酸基が例示される。また、ラジカル重合性基が(メタ)アクリロイルアミノ基である場合には、当該基のアミド窒素原子には置換又は非置換のアルキル基、アリール基、アリル基等の各種有機基が結合していてもよい。これらラジカル重合性基のなかでも、入手の容易さや重合性の良さから(メタ)アクリロイル基又は(メタ)アクリロイルオキシ基であることが好ましく、(メタ)アクリロイルオキシ基であることがより好ましい。

【0037】

本発明で好適に使用できるシリルモノマーとしては下記式(4)～(6)で表される化合物を挙げることができる。

【0038】

【化6】

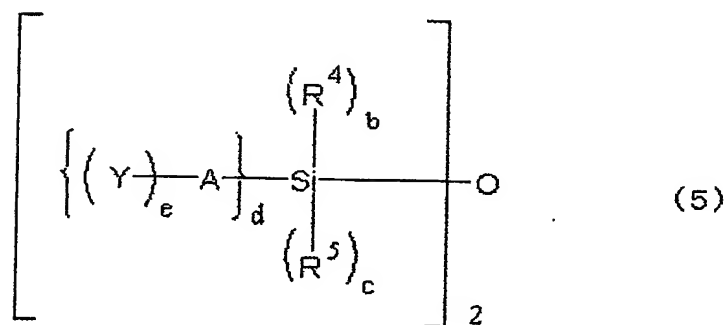


【0039】

(式中、 R^3 はアルキル基又はアリール基であり、 R^4 及び R^5 は各々独立にアルキル基、アリール基又はアシル基であり、 A は2～4価の有機残基であり、 Y はラジカル重合性基であり、 a は1～3の整数であり、 b 及び c は独立に0～2の整数であり、 d 及び e は独立に1～3の整数であり、 $a + b + c + d = 4$ である。)

【0040】

【化7】

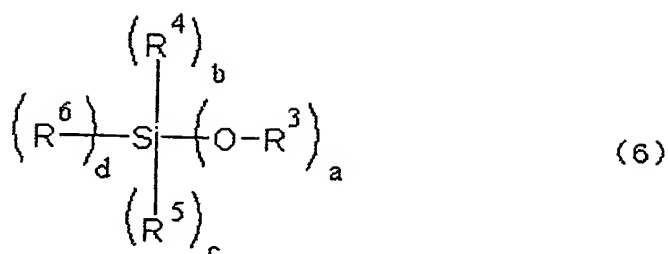


【0041】

(式中、 R^4 及び R^5 は各々独立にアルキル基、アリール基又はアシル基であり、 A は2～4価の有機残基であり、 Y はラジカル重合性基であり、 b および c は独立に0～2の整数であり、 d および e は独立に1～3の整数であり、 $b + c + d = 3$ である。)

【0042】

【化 8】



【0043】

(式中、 R^3 はアルキル基又はアリール基であり、 R^4 及び R^5 は各々独立にアルキル基、アリール基又はアシル基であり、 R^6 はビニル基であり、 a は 1～3 の整数であり、 b 及び c は独立に 0～2 の整数であり、 d は 1～3 の整数であり、 $a+b+c+d=4$ である。)

上記式 (4) 及び (6) 中、 R^3 はアルキル基又はアリール基である。加水分解によるシラノール基の発生のし易さ及び保存安定性の点から主鎖炭素数が 1～10 であるアルキル基または環を構成する炭素原子の数が 6～10 であるアリール基であることが好ましい。また当該アルキル基またはアリール基は置換基を有していてもよく、当該置換基としては、アリール基の置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数 1～10 のアルキル基；クロロメチル基、トリフルオロメチル基等の炭素数 1～10 のハロゲン化アルキル基が挙げられ、アルキル基およびアリール基の置換基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1～10 のアルコキシ基；アセチル基、プロピオニル基、オレイル基、ベンゾイル基等の炭素数 2～10 のアシル基；メチルアミノ基、アミノ基、及びメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の炭素数 1～10 の置換アミノ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；ヒドロキシ基；カルボキシ基；メルカプト基；シアノ基；ニトロ基等が挙げられる。

【0044】

主鎖炭素数 1～10 の置換又は非置換のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、クロロメチル基等が例示され、環を構成する炭素数 6～10 の置換又は非置換のアリール基としては、フェニル基、トルイル基、キ

シリル基等が例示される。

【0045】

前記加水分解によるシラノール基の発生のし易さ及び保存安定性の点から、R³はアルキル基であることがより好ましく、炭素数1～4のアルキル基であることがさらに好ましく、メチル基又はエチル基であることが最も好ましい。

【0046】

前記式(4)～(6)におけるR⁴及びR⁵は各々独立に、アルキル基、アリール基又はアシル基である。アルキル基及びアリール基としては、前記R³で説明したものと同一の基が例示され、好ましい基もR³と同様である。またアシル基としては、炭素数2～10のアシル基であることが好ましい。また当該アシル基は脂肪族系のアシル基でも芳香族系のアシル基でもよい。当該アシル基を具体的に例示すると、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

【0047】

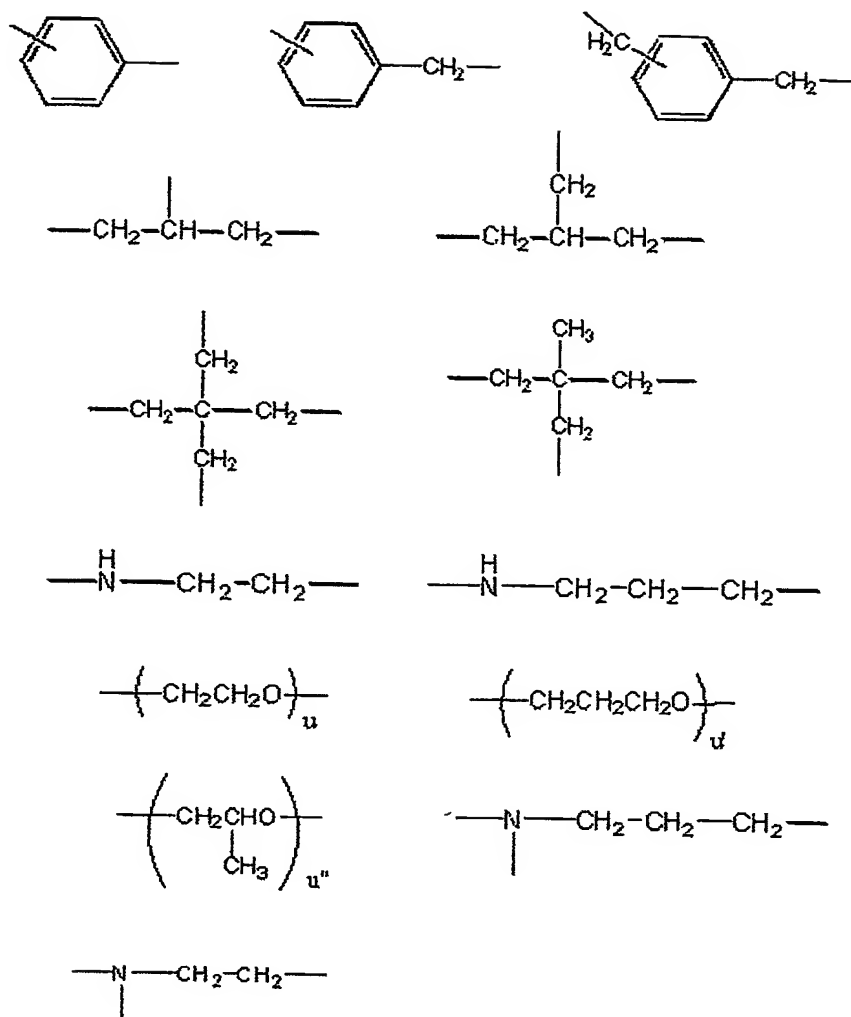
前記式(4)及び(5)におけるAは2～4価の有機残基であり、好ましくは炭素数1～30の2～4価の有機残基である。当該有機残基の構造は特に限定されるものではなく、側鎖や置換基を有していてもよい。またその構造中に、エーテル結合、アミド結合、アミノ結合、ウレタン結合、チオエーテル結合、スルホニル結合等の炭素-炭素結合以外の結合を有していてもよく、さらにはオキサ基(ケトン炭素)が含まれていてもよい。該有機残基の有する置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、ヒドロキシル基、アミノ基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基等が例示される。

【0048】

前記Aの有機残基としては炭素数1～10のものであるのがより好ましく、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ブチレン基等の炭素数1～10のアルキレン基；メチレンジオキシ基、エチレンジオキシ基、プロピレンジオキシ基、ブチレンジオキシ基等の炭素数1～10のアルキレンジオキシ基；あるいは以下に示す基、並びにこれらの基に前記置換基が結合したものの等が例示される。

【0049】

【化9】



【0050】

(上記式中、 u は 1 ～ 5 の整数であり、 u' 及び u'' は各々 1 ～ 3 の整数である。)

前記式 (4) 及び (5) における Y は、前記下と同じラジカル重合性基であるが、(メタ) アクリロイル基又は (メタ) アクリロイルオキシ基であるのが好ましい。

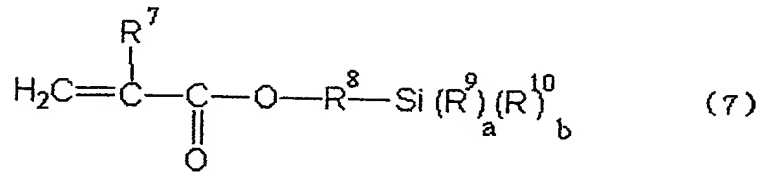
【0051】

上記式 (4) ～ (6) で表されるシリルモノマーの中でも式 (4) で表されるシリルモノマーが好ましく、その中でも下記式 (6) で表されるシリルモノマー

が特に好適である。

【0052】

【化10】



【0053】

(式中、 R^7 は水素原子又はメチル基であり、 R^8 は炭素数1～10のアルキレン基であり、 R^9 は炭素数1～4のアルコキシ基であり、 R^{10} は炭素数1～4のアルキル基であり、 a は1～3の整数であり、 b は0～2の整数であり、 $a+b=3$ である。)

上記式(7)中、 R^7 は水素原子又はメチル基であり、 R^8 は炭素数1～10のアルキレン基である。 R^8 の主鎖炭素数1～10のアルキレン基としてはエチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ブチレン基等が挙げられる。 R^9 は炭素数1～4のアルコキシ基であり、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基が例示され、 R^{10} の炭素数1～4のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が例示される。

【0054】

前記式(4)～(7)で表されるシリルモノマーを具体的に例示すると、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、(3-アクリロイルオキシプロピル)ジメチルメトキシシラン、(3-アクリロイルオキシプロピル)メチルジメトキシシラン、(3-アクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、3-(N-アリルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、アリルジメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、3-アミノフェノキシジメチルビニルシラン、4-アミノフェノキシジメチルビニルシラン、3-(3-アミノプロポキシ)-3,3-ジメチル-1-プロペニルトリメトキシシラン、ブテニルトリエトキシシラン、

2- (クロロメチル) アリルトリメトキシシラン、ジエトキシビニルシラン、1, 3-ジビニルテトラエトキシジシロキサン、ドコセニルトリエトキシシラン、O- (メタクリロイルオキシエチル) -N- (トリエトキシシリルプロピル) ウレタン、N- (3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル) -3-アミノプロピルトリエトキシシラン、メタクリロイルオキシエトキシトリメチルシラン、(メタクリロイルオキシメチル) ジメチルエトキシシラン、メタクリロイルオキシメチルトリエトキシシラン、メタクリロイルオキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロイルオキシプロピルジメチルエトキシシラン、メタクリロイルオキシプロピルジメチルメトキシシラン、メタクリロイルオキシプロピルトリス (メトキシエトキシ) シラン、7-オクテニルトリメトキシシラン、1, 3-ビス (メタクリロイルオキシ) -2-トリメチルシロキシプロパン、テトラキス (2-メタクリロイルオキシエトキシ) シラン、トリビニルエトキシシラン、トリビニルメトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルジフェニルエトキシシラン、ビニルメチルジアセトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、O- (ビニロキシエチル) -N- (トリエトキシシリルプロピル) ウレタン、ビニロキシトリメチルシラン、ビニルフェニルジエトキシシラン、ビニルフェニルメチルメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリーteeブトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロペノキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、ビニルトリス (2-メトキシエトキシ) シラン等を挙げることができる。なお、これらシリルモノマーは単独あるいは数種混合して使用することができる。

【0055】

これらの中でも前記式 (7) で表されるシリルモノマーである、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、(3-アクリロイルオキシプロピル) ジメチルメトキシシラン、(3-アクリロイルオキシプロピル) メチルジメトキシシラン、(3-アクリロイルオキシプロピル) トリメトキシシラン、(メタクリロイルオキシメチル) ジメチルエト

キシシラン、メタクリロイルオキシメチルトリエトキシシラン、メタクリロイルオキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロイルオキシプロピルジメチルエトキシシラン、メタクリロイルオキシプロピルジメチルメトキシシランが特に好適に使用できる。

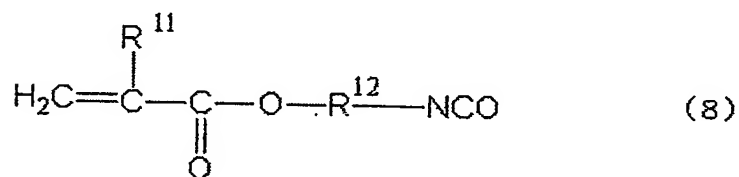
【0056】

〔成分(I-2)：イソシアネートモノマーについての説明〕

本発明においては、上記シリルモノマーに替えて又はシリルモノマーと共にイソシアネートモノマーを用いても、基材及びハードコート層との密着性を更に向上させることが可能である。イソシアネートモノマーとしては、イソシアネート基（-NCO）とラジカル重合性基を有する化合物であれば公知のものがなんら制限なく使用できる。このようなイソシアネートモノマーとしては、下記式（8）又は（9）で示されるものが挙げられる。

【0057】

【化11】

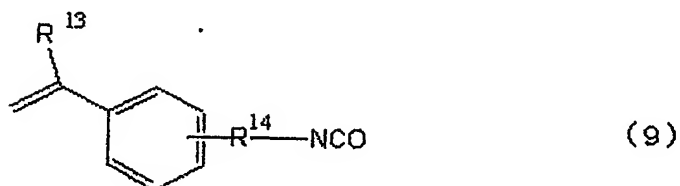


【0058】

（式中、 R^{11} は水素原子またはメチル基であり、 R^{12} はアルキレン基である。）

【0059】

【化12】



【0060】

（式中、 R^{13} は水素原子またはメチル基であり、 R^{14} はアルキレン基である

。)

上記式 (8) 及び (9) 中、 R^{12} 、 R^{14} は共にアルキレン基を示す。当該アルキレン基としては、炭素数 1～10 のアルキレン基が好ましい。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ブチレン基等が挙げられる。

【0061】

好適に使用できるイソシアネートモノマーを具体的に例示すると、2-イソシアナトエトキシメタアクリレート、4-(2-イソシアナトイソプロピル) スチレンが挙げられる。なお、これらイソシアネートモノマーは単独あるいは数種混合して使用することができる。

【0062】

〔成分(I-3)：エステル結合含有モノマーについての説明〕

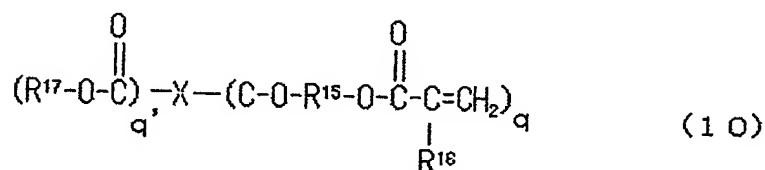
本発明の組成物において(I-3)成分であるエステル結合含有モノマーとしては、アクリロイルオキシ基およびメタクリロイルオキシ基に含まれるオキシカルボニル基以外のオキシカルボニル基 $\{-O-C(=O)-$ 基又は $-C(=O)-O-$ 基 $\}$ を分子内に少なくとも 1 つ有するラジカル重合性単量体であれば公知のラジカル重合性単量体が何ら制限なく使用できる。

【0063】

本発明で使用できるエステル結合含有モノマーとしては、下記式 (10)、(11)、(13) および (15) で示される化合物が挙げられる。

【0064】

【化 13】



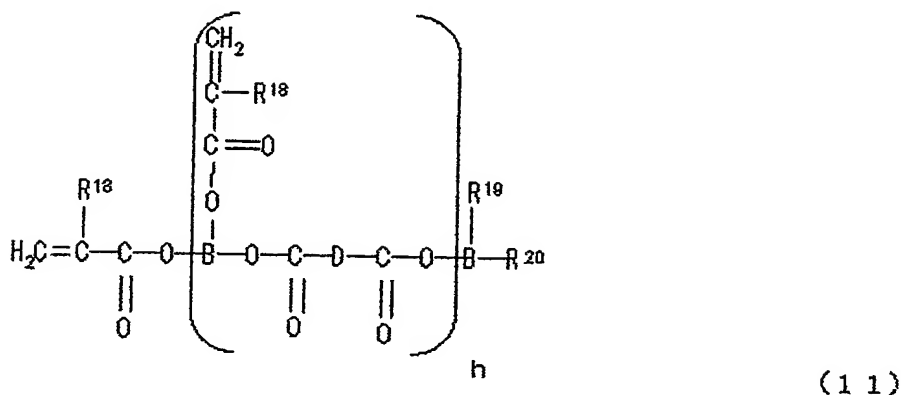
【0065】

(式中、 R^{15} は置換基を有してもよい炭素数 1～10 のアルキレン基であり、 R^{16} は水素原子またはメチル基であり、 R^{17} は水素または置換基を有しても

良い炭素数 1～10 のアルキル基であり、X は 2 価の有機残基であり、q は 1 または 2 であり、q' は 0 または 1 であり、 $q + q' = 2$ である。)

【0066】

【化 14】

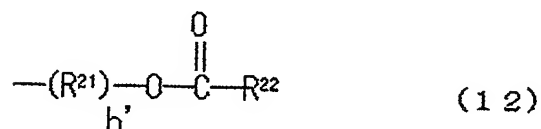


【0067】

{式中、h は 0～10 の整数であり、R¹⁸ は水素原子またはメチル基であり、R¹⁹ 及び R²⁰ は (メタ) アクリロイルオキシ基または下記式 (12) で示される基であり、

【0068】

【化 15】



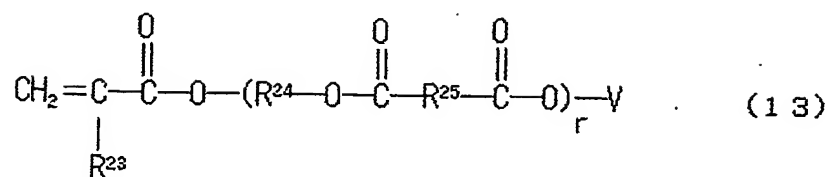
【0069】

(式中、R²¹ は炭素数 1～10 のアルキレン基、R²² は炭素数 1～10 のアルキル基であり、h' は 0 または 1 の整数である。)

h が 0 の場合、R¹⁹ 及び R²⁰ のどちらか一方は前記一般式 (12) で示される基であり、B は 3 価の有機残基であり、D は 2 価の有機残基である。}

【0070】

【化16】



【0071】

{式中、 R^{23} は水素原子またはメチル基であり、 R^{24} 及び R^{25} は炭素数1～10のアルキレン基であり、 V は水素原子または下記一般式(14)で示される基であり、

【0072】

【化17】



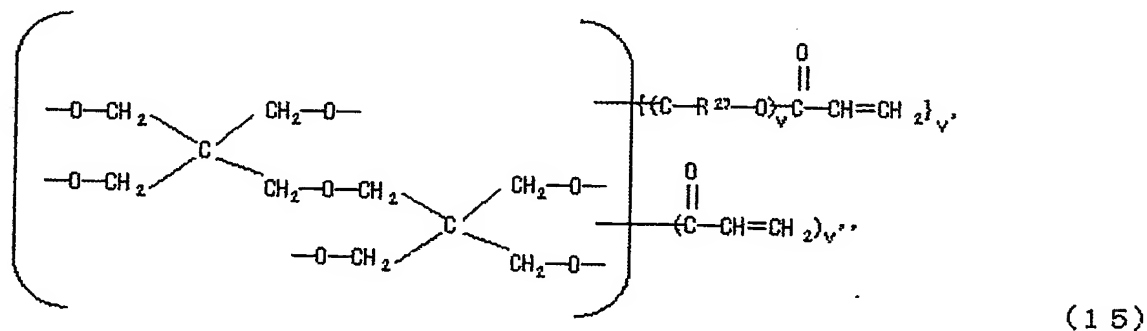
【0073】

(式中、 R^{26} は炭素数1～10のアルキレン基であり、 U は炭素数1～10のアルキル基、水素原子、ベンゼン環または(メタ)アクリロイルオキシ基である。)

r は1～10の整数である。}

【0074】

【化18】



【0075】

{式中、 R^{27} は炭素数1～10のアルキレン基であり、 v は1～5の整数であり、 v' は1～6の整数であり、 v'' は0～5の整数であり、 $v' + v'' = 6$ で

ある。なお、上記式は、括弧 () 内に示される 6 価の基の 6 個の未結合手にそれぞれ括弧外に示される 2 種の 1 価の基のいずれかが結合していることを示すものである。}

上記式 (10) における R^{15} は、置換基を有してもよい炭素数 1~10 のアルキレン基であり、 R^{16} は水素原子またはメチル基を示す。 R^{15} としての炭素数 1~10 のアルキレン基を例示すれば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ブチレン基等が挙げられる。また、該アルキレン基が置換基を有する場合の当該置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；ヒドロキシル基；アミノ基；メルカプト基；シアノ基；ニトロ基等が挙げられる。

【0076】

上記式 (10) における R^{17} は、水素または置換基を有してもよい炭素数 1~10 のアルキル基を示す。当該置換基を有してもよいアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、及びこれらアルキル基の水素原子の少なくとも一つがフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；ヒドロキシル基；アミノ基；メルカプト基；シアノ基及びニトロ基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの置換基で置換された置換アルキル基が挙げられる。

【0077】

上記式 (10) における X は、2 価の有機残基であり、好ましくはベンゼン環などの芳香族環、シクロヘキシル環などの飽和炭化水素環またはシクロヘキセン環などの不飽和炭化水素環等の環構造を含む 2 価の有機残基を挙げることができる。この中でも、原料の入手しやすさなどの観点から、より好ましい X としてはフェニレン基、シクロヘキシレン基及びシクロヘキセレン基等を挙げることができる。

【0078】

前記式 (11) における R^{18} は、水素原子またはメチル基であり、 R^{19} 及び R^{20} は (メタ) アクリロイルオキシ基または前記式 (12) で示される基である。なお、前記式 (12) における R^{21} は炭素数 1~10 のアルキレン基であり、 R^{22} は炭素数 1~10 のアルキル基である。 R^{21} のアルキレン基を例

示すれば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ブチレン基等が挙げられる。また、R²²のアルキル基を例示すれば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられる。

【0079】

また、前記式(11)におけるBは3価の有機残基であり、Dは2価の有機残基である。当該B及びDは特に限定されるものではなく、また、その主鎖中に、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、チオエーテル結合、スルホニル結合、ウレタン結合等の炭素-炭素結合以外の結合を含んでいても良い。好ましくは、当該Bは炭素数3~10の直鎖または分枝状の炭化水素から誘導される有機残基、もしくは炭素数6~10の芳香族炭化水素から誘導される有機残基であり、当該Dは好ましくは炭素数1~10の直鎖または分枝状の脂肪族炭化水素、又は炭素数6~10の芳香族炭化水素から誘導される有機残基である。好適なBとしてはベンゼン環、ピリジン環などから誘導される3価の基が挙げることができ、好適なDとしてはエチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ブチレン基、フェニレン基などを挙げることができる。

【0080】

前記式(13)におけるR²³は、水素原子またはメチル基を示し、R²⁴及びR²⁵は炭素数1~10のアルキレン基を示す。当該アルキレン基は直鎖もしくは分枝状でも構わなく、具体的に例示すれば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ブチレン基、ペンチレン基等が挙げられる。

【0081】

前記式(13)におけるVは、水素原子または前記式(14)で示される基である。前記式(14)におけるR²⁶は、炭素数1~10のアルキレン基を示す。当該アルキレン基は直鎖もしくは分枝状でもよく、具体的に例示すれば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ブチレン基、ペンチレン基等が挙げられる。また、前記式(14)におけるUは、炭素数1~10のアルキル基、水素原子、ベンゼン環または(メタ)アクリロイルオキシ基である。

【0082】

前記式(15)におけるR²⁷は、炭素数1~10のアルキレン基を示す。当

該アルキレン基は直鎖もしくは分枝状でもよく、具体的に例示すれば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ブチレン基、ペンチレン基等が挙げられる。

【0083】

前記式 (10)、(11)、(13) および (15) で示される該エステル結合含有モノマーを具体的に例示すれば、2-アクリロイルオキシエチルヒドロゲンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルヒドロゲンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロヒドロゲンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルテトラヒドロヒドロゲンフタレート、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタレート、2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタレート、2-アクリロイルオキシエチルフタレート、ビス(2-アクリロイルオキシヒドロキシプロピル)フタレート、ビス(2-アクリロイルオキシヒドロキシプロピルテトラヒドロヒドロゲン)フタレート、2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタレート、2-メタクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、ビス(2-メタクリロイルオキシエチル)フタレート、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-アクリロイルオキシエチルマレイン酸、分子量2500-3500の4官能ポリエステルオリゴマー(ダイセルユーシービー社、EB80等)、分子量6000-8000の4官能ポリエステルオリゴマー(ダイセルユーシービー社、EB450等)、分子量45000-55000の6官能ポリエステルオリゴマー(ダイセルユーシービー社、EB1830等)、分子量10000の4官能ポリエステルオリゴマー(第一工業製薬社、GX8488B等)、ネオペンチルグリコールアクリル酸安息香酸エステル、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、 β -メタクリロイルオキシエチルヒドロゲンサクシネート、分子量250-3000の2官能ポリエステルアクリレートオリゴマー(サンノブコ社、フォトマー5007、フォトマー5018:東亜合成社、M-6100、M-6500等)、分子量300-2000の3官能以上を有するポリエステルアクリレート(東亜合成社、M-7100、M-8530等)、分子量90

00-17000のアクリル化アクリルコポリマー（ダイセルユーシービー社、EB1701等）、分子量300-500のペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート（東亜合成社、M-233等）、分子量180-1500の ω -カルボキシーポリカプロラクトンモノアクリレート（ダイセル化学工業社、FA3、FA5等）、分子量900-3000の6官能ポリカプロラクトンアクリレート（日本化薬社、KAYARAD DPCA-20、DPCA-60等）、分子量200-1500の ω -カルボキシーポリカプロラクトンモノメタクリレート（ダイセル化学工業社、FM3、FM5等）、荒川化学工業社製ビームセット101、大日本インキ化学工業社製不飽和ポリエステルUNIDIC V-3265、V-3270、V-3121、サートマー社製SR9008、SR9012、三井化学社製RA1050、RA2003などを挙げることができる。上記以外の該エステル結合含有モノマーとして、日本化薬社製KAYAMER PM-2、PM-21なども挙げることができる。

【0084】

〔成分（I）における他の成分についての説明〕

本発明の組成物における（I）成分は、硬化後の耐溶剤性や硬度、耐熱性等の硬化体特性、あるいは発色濃度や退色速度、耐久性等のフォトクロミック特性、更にはコーティングするプラスチックレンズ等の基材に対する密着性などの点から、マレイミド化合物以外のラジカル重合性単量体を80～99.99重量%含有する必要がある。更に、コーティングするプラスチックレンズ等の基材に対する密着性をさらに向上させるため、もしくはコーティング層の表面に付与するハードコート層との密着性をさらに向上させるためにも、シリルモノマー及び／又はイソシアネートモノマーやエステル結合含有モノマーをラジカル重合性単量体として用いることができ、この際のマレイミド化合物、シリルモノマー、イソシアネートモノマー及びエステル結合含有モノマー以外のラジカル重合性単量体（以下、その他モノマーともいう）は10～97.9重量%となる。

【0085】

このようなその他モノマーは特に限定されないが、入手のし易さ、硬化性の良さから（メタ）アクリロイル基又は（メタ）アクリロイルオキシ基をラジカル重

合性基として有する化合物が好ましい。また、前記した硬化後の耐溶剤性や硬度、耐熱性等の硬化体特性、あるいは発色濃度や退色速度等のフォトクロミック特性の観点から、その他モノマーとしては、単独重合させたときのＬスケールロックウェル硬度が 6 0 以上のもの（以下、「高硬度モノマー」ともいう）と、同じく単独重合させたときのＬスケールロックウェル硬度が 4 0 以下のもの（以下、「低硬度モノマー」ともいう）を併用することがより好ましい。この場合において単独重合させたときのＬスケールロックウェル硬度が 4 0 を越え 6 0 未満以上のラジカル重合性単量体（以下、「中硬度モノマー」ともいう）を併用することも勿論可能である。

【 0 0 8 6 】

上記高硬度モノマー、低硬度モノマー及び中硬度モノマーは適宜混合して使用できるが、硬化性組成物の硬化後の耐溶剤性や硬度、耐熱性等の硬化体特性、あるいは発色濃度や退色速度等のフォトクロミック特性のバランスを良好なものとするため、その他モノマー中の低硬度モノマーは 5 ～ 7 0 重量％であり高硬度モノマーは 5 ～ 9 5 重量％であることが好ましい。さらに、配合される高硬度モノマーとして、ラジカル重合性基を 3 つ以上有する単量体が、その他のラジカル重合性単量体中少なくとも 5 重量％以上配合されていることが特に好ましい。

【 0 0 8 7 】

なお、Ｌスケールロックウェル硬度とは、J I S - B 7 7 2 6 に従って測定される硬度を意味し、各モノマーの単独重合体について測定を行うことにより前記硬度の条件を満足するかどうかを簡単に判断することができる。具体的には、後述する実施例に示すように、モノマーを重合させて厚さ 2 mm の硬化体を得、これを 2 5 ℃ の室内で 1 日保持した後にロックウェル硬度計を用いて、Ｌスケールロックウェル硬度を測定することにより容易に確認することが出来る。また、上記Ｌスケールロックウェル硬度の測定に供する重合体は、仕込んだ単量体の 9 0 % 以上が重合する条件で注型重合して得られたものである。このような条件で重合された硬化体のＬスケールロックウェル硬度は、ほぼ一定の値として測定される。

【 0 0 8 8 】

また、その他モノマー中には、上記のような硬度による分類とは別に、分子中にすくなくとも一つのエポキシ基とすくなくとも一つのラジカル重合性基を有するラジカル重合性単量体（以下、「エポキシ系モノマー」ともいう）が配合されていることが好ましい。当該エポキシ系モノマーはその構造により、前記単独硬化体のＬスケールロック硬度が60以上のものもあれば、40以下のものもあり、それに応じ、高硬度モノマー、低硬度モノマー、中硬度モノマーのいずれかに分類される。

【0089】

以下、これら他のモノマー成分について詳しく説明する。

【0090】

〔高硬度モノマーについての説明〕

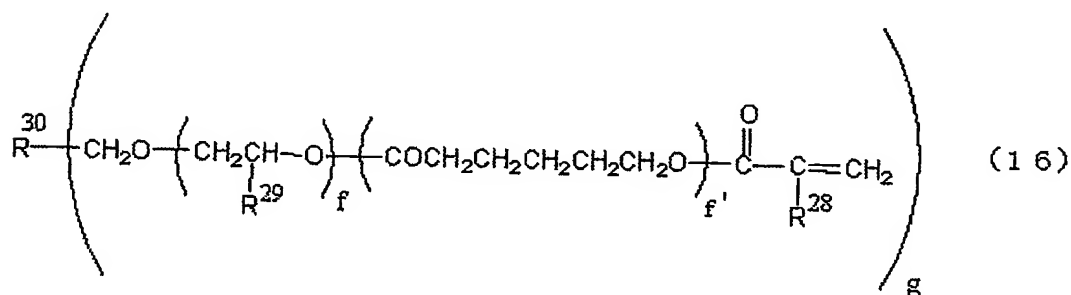
高硬度モノマーは、硬化後の硬化体の耐溶剤性、硬度、耐熱性等を向上させる効果を有する。これら効果をより効果的なものとするためには、高硬度モノマーは、単独重合させた際のＬスケールロックウェル硬度が65～130であるラジカル重合性単量体であるのが好ましい。

【0091】

高硬度モノマーは通常2～15個、好ましくは2～6個のラジカル重合性基を有す化合物であり、下記式（16）～（19）で示すことができる。

【0092】

【化19】

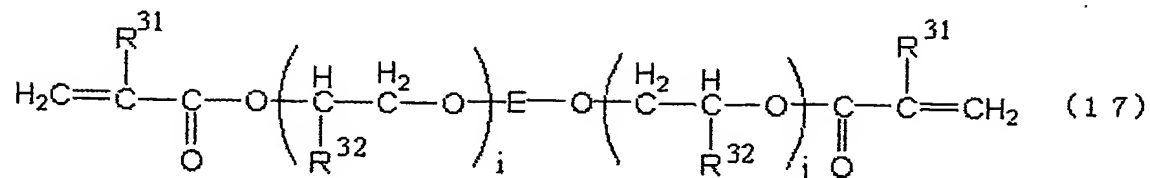


【0093】

（式中、 R^{28} は水素原子又はメチル基であり、 R^{29} は水素原子、メチル基又はエチル基であり、 R^{30} は3～6価の有機残基であり、 f は0～3の整数であり、 f' は0～3の整数であり、 g は3～6の整数である。）

【0094】

【化20】

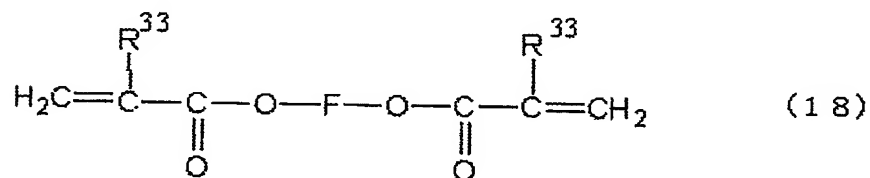


【0095】

(式中、R³¹は水素原子又はメチル基であり、R³²は水素原子、メチル基、エチル基又はヒドロキシル基であり、Eは環状の基を含む2価の有機残基であり、i及びjは、i+jの平均値が0～6となる正の整数又は0である。)

【0096】

【化21】

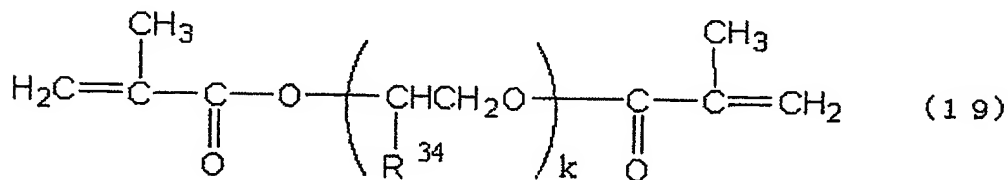


【0097】

(式中、R³³は水素原子又はメチル基であり、Fは側鎖を有していてもよい主鎖炭素数2～9のアルキレン基である。)

【0098】

【化22】



【0099】

(式中、R³⁴は水素原子、メチル基又はエチル基であり、kは1～6の整数である。)

上記一般式(16)～(19)における、R²⁸、R³¹及びR³³はいずれ

も水素原子またはメチル基であり、即ち一般式 (16) ~ (18) で示される化合物は 2 ~ 6 個の (メタ) アクリロイルオキシ基を有する化合物である。

【0100】

上記式 (16) における R^{29} は水素原子又はメチル基、エチル基である。また、 R^{30} は 3 ~ 6 個の有機残基である。当該有機残基は特に限定されるものではなく、また、その主鎖中に、エーテル結合、アミド結合、チオエーテル結合、スルホニル結合、ウレタン結合等の炭素-炭素結合以外の結合を含んでいてもよい。単独重合させた際の L スケールロックウェル硬度を 60 以上とするために当該 R^{30} は、好ましくは炭素数 1 ~ 30 の有機残基であり、より好ましくはエーテル結合及び/又はウレタン結合を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 15 の有機残基である。また、 f 及び f' は各々独立に 0 ~ 3 の整数である。これら f 及び f' が 3 より大きい場合には、これらモノマーを単独重合させた際の L スケールロックウェル硬度が 60 より小さくなる傾向がある。また L スケールロックウェル硬度を 60 以上とするためには、 f 及び f' の合計は 0 ~ 3 であることが好ましい。

【0101】

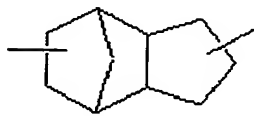
前記式 (16) で示される高硬度モノマーを具体的に例示すると、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリエチレングリコールトリメタクリレート、トリメチロールプロパントリエチレングリコールトリアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ウレタンオリゴマーテトラアクリレート、ウレタンオリゴマーヘキサメタクリレート、ウレタンオリゴマーヘキサアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート等を挙げることができる。

【0102】

前記一般式(17)における R^{32} は水素原子、メチル基、エチル基又はヒドロキシ基である。また、Eは環状の基を含む2価の有機残基である。当該有機残基は環状の基を含むものであれば特に限定されるものではなく、また、その主鎖中に、エーテル結合、アミド結合、チオエーテル結合、スルホニル結合、ウレタン結合等の炭素-炭素結合以外の結合を含んでいてもよい。当該Eに含まれる環状の基としては、フェニレン基、シクロヘキシレン基、アダマンチレン基あるいは以下に示す環状の基等が例示される。

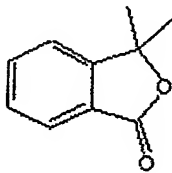
【0103】

【化23】



【0104】

【化24】

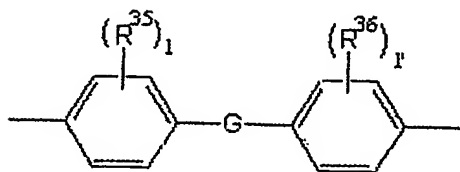


【0105】

なお、前記Eに含まれる環状の基はフェニレン基であることが好ましく、さらにEは、下記式で示される基であることが特に好ましい。

【0106】

【化25】



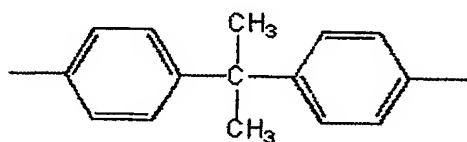
【0107】

(Gは、酸素原子、硫黄原子、又は $-S(O_2)-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(C_6H_5)-$ から選ばれるいずれかの基であり、 R^{35} 及び R^{36} は各々独立に炭素数1～4のアルキル基またはハロゲン原子であり、 1 及び $1'$ は各々独立に0～4の整数である。)

最も好ましいEは下記式で示される基である。

【0108】

【化26】



【0109】

また、式(17)中、 i 及び j は $i+j$ の平均値が0～6となる正の整数又は0である。なお、一般式(17)で示される化合物は、 i 及び j の双方が0である場合を除き、通常 i 及び j の異なる複数の化合物の混合物として得られ、それらの単離が困難なため、 i 及び j は $i+j$ の平均値で示される。 $i+j$ の平均値は2～6であることがより好ましい。

【0110】

前記式(17)で示される化合物としては、ビスフェノールAジメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン等が具体的に例示される。

【0111】

前記式(18)におけるFは側鎖を有していてもよい主鎖炭素数2～9のアルキレン基である。当該主鎖炭素数2～9のアルキレン基としては、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ブチレン基、ネオペンチレン基、ヘキシレン基、ノニリレン基等が例示される。鎖長が炭素数9を超えると単独重合させた際の L スケールロックウェル硬度が60以上とならない傾向がある。式(18)で示される化合物としては、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコー

ルジメタクリレート、1, 4-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 9-ノニレングリコールジメタクリレート、ネオペンチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチレングリコールジアクリレート等が例示される。

【0112】

前記式(19)における R^{34} は水素原子、メチル基又はエチル基であり、 k は2~6の整数である。 k が6を超えると単独重合させた際のLスケールロックウェル硬度が60以上とならない傾向があり、好ましい k は3又は4である。式(19)で示される化合物を具体的に例示すると、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、テトラプロピレングリコールジメタクリレート等が例示される。

【0113】

これら単独重合させたときのLスケールロックウェル硬度が60以上のラジカル重合性単量体は単独で用いても、数種以上混合して用いても良い。

【0114】

なお上記一般式(16)~(19)で示される化合物でも、置換基の組み合わせによっては単独重合させた際のLスケールロックウェル硬度が60未満のものがあるが、その場合には、これらの化合物は低硬度モノマーまたは中硬度モノマーに分類される。

【0115】

また上記一般式(16)~(19)で示されない高硬度モノマーもあり、その代表的化合物としては、ビスフェノールAジグリシジルメタクリレート、エチレングリコールビスグリシジルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等が挙げられる。

【0116】

〔低硬度モノマーについての説明〕

本発明の硬化性組成物には、上記高硬度モノマーに加え、さらに単独重合させた際のLスケールロックウェル硬度が40以下である低硬度モノマーがさらに配合されていることが好ましい。

【0117】

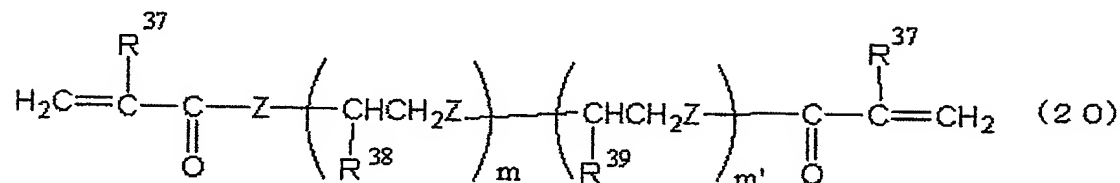
当該低硬度モノマーは、硬化体を強靱なものとしたフォトクロミック化合物の退色速度を向上させる効果を有する。

【0118】

このような低硬度モノマーとしては下記式(20)又は下記式(21)で示される2官能モノマー、下記式(22)又は下記式(23)で示される単官能のモノマーが例示される。

【0119】

【化27】

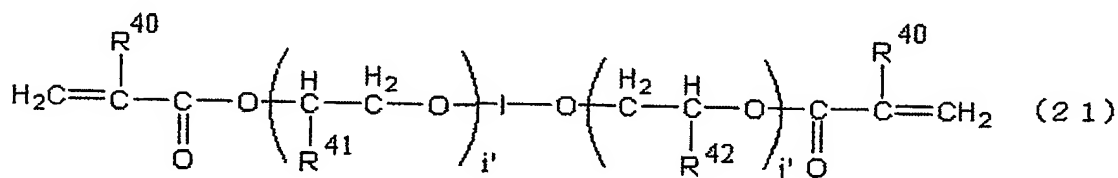


【0120】

(式中、 R^{37} は水素原子又はメチル基であり、 R^{38} 及び R^{39} は各々独立に水素原子、メチル基又はエチル基であり、 Z は酸素原子または硫黄原子であり、 m は R^{37} が水素原子の場合は1～70の整数であり、 R^{37} がメチル基の場合は7～70の整数であり、 m' は0～70の整数である。)

【0121】

【化28】

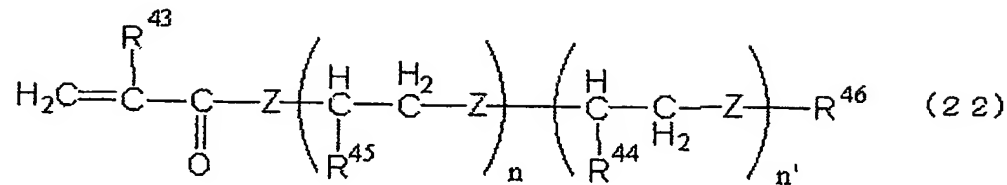


【0122】

(式中、 R^{40} は水素原子又はメチル基であり、 R^{41} 及び R^{42} は各々独立に水素原子、メチル基、エチル基又はヒドロキシル基であり、 I は環状の基を含む2価の有機残基であり、 i' 及び j' は、 $i' + j'$ の平均値が8～40となる正の整数である。)

【0123】

【化29】

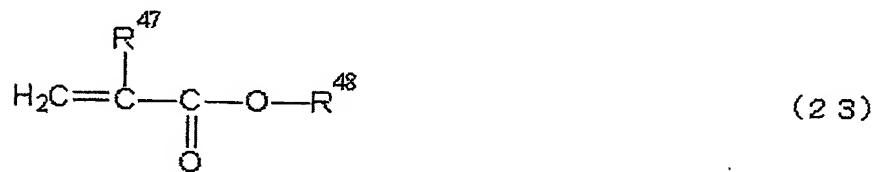


【0124】

(式中、 R^{43} は水素原子又はメチル基であり、 R^{44} 及び R^{45} は各々独立に水素原子、メチル基又はエチル基であり、 R^{46} は水素原子、炭素数1～25のアルキル基、アルケニル基、アルコシアルキル基、ハロアルキル基、炭素数6～25のアリール基、又は(メタ)アクリロイル基以外の炭素数2～25のアシル基であり、 n は R^{43} が水素原子の場合は1～70の整数であり、 R^{43} がメチル基の場合は、 n は4～70の整数であり、 n' は0～70の整数である。)

【0125】

【化30】



【0126】

(式中、 R^{47} は水素原子又はメチル基であり、 R^{48} は R^{47} が水素原子の場合には炭素数1～20のアルキル基であり、 R^{47} がメチル基の場合には炭素数8～40のアルキル基である。)

上記式(20)～(23)において、 R^{37} 、 R^{40} 、 R^{43} 及び R^{47} は水素原子又はメチル基である。即ち、低硬度モノマーは重合性基として、通常2個以下の(メタ)アクリロイルオキシ基又は(メタ)アクリロイルチオ基を有する。

【0127】

前記式(20)における R^{38} 及び R^{39} は各々独立に水素原子、メチル基又

はエチル基であり、Zは酸素原子又は硫黄原子である。また、R³⁷が水素原子、即ち重合性基としてアクリロイルオキシ基又はアクリロイルチオ基を有する場合には、mは7～70の整数であり、一方、R³⁷がメチル基、即ち重合性基としてメタクリロイルオキシ基又はメタクリロイルチオ基を有する場合には、mは1～70の整数である。また、m'は0～70の整数である。式(20)で示される低硬度モノマーを具体的に例示すると、トリアルキレングリコールジアクリレート、テトラアルキレングリコールジアクリレート、ノニルアルキレングリコールジアクリレート、ノニルアルキレングリコールジメタクリレート等のアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類が挙げられる。

【0128】

前記式(21)におけるR⁴¹及びR⁴²は、各々独立に水素原子、メチル基又はエチル基である。また、Iは環状の基を含む2価の有機残基である。当該Iとしては前記一般式(17)に含まれる環状の基であるEとして例示されたものと同様のものが例示される。式(21)におけるi'及びj'は、i'+j'の平均値が8～40となる整数、好ましくは9～30となる整数である。当該i'及びj'も前記した一般式(17)におけるi及びjと同様の理由で通常は平均値で示される。式(21)で示される低硬度モノマーを具体的に例示すると、平均分子量776の2,2-ビス(4-アクリロイルオキシポリエチレングリコールフェニル)プロパン等を挙げることができる。

【0129】

前記式(22)におけるR⁴⁴及びR⁴⁵は各々独立に水素原子、メチル基又はエチル基である。R⁴⁶は水素原子、炭素数1～25のアルキル基、アルケニル基、アルコキシアルキル基、ハロアルキル基、炭素数6～25のアリール基又はアクリロイル基以外の炭素数2～25のアシル基である。炭素数1～25のアルキル基またはアルケニル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ノニル基等が例示される。また、これらアルキル基またはアルケニル基は直鎖状でも分枝状でも良く、さらには、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アリール基、エポキシ基等の置換基で置換されていても良い。炭素数1～25のアルコキシアルキル基としては、メトキシブチル基、エトキシブチル基、ブトキシブチル基、メト

キシノニル基等が例示される。炭素数 6～25 のアリール基としては、フェニル基、トリイル基、アントラニル基、オクチルフェニル基等が例示され、(メタ)アクリロイル基以外のアシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、オレイル基等が例示される。式(22)における n は、 R^4 が水素原子の場合、即ちアクリロイルオキシ基又はアクリロイルチオ基を重合性基として有する場合には 1～70 の整数、 R^4 がメチル基の場合、即ちメタクリロイルオキシ基又はメタクリロイルチオ基を重合性基として有する場合には n は 4～70 の整数であり、また n' は 0～70 の整数である。

【0130】

式(22)で示される低硬度モノマーを具体的に例示すると、平均分子量 526 のポリエチレングリコールメタアクリレート、平均分子量 360 のポリエチレングリコールメタアクリレート、平均分子量 475 のメチルエーテルポリエチレングリコールメタアクリレート、平均分子量 1000 のメチルエーテルポリエチレングリコールメタアクリレート、平均分子量 375 のポリプロピレングリコールメタアクリレート、平均分子量 430 のポリプロピレンメタアクリレート、平均分子量 622 のポリプロピレンメタアクリレート、平均分子量 620 のメチルエーテルポリプロピレングリコールメタアクリレート、平均分子量 566 のポリテトラメチレングリコールメタアクリレート、平均分子量 2034 のオクチルフェニルエーテルポリエチレングリコールメタアクリレート、平均分子量 610 のノニルエーテルポリエチレングリコールメタアクリレート、平均分子量 640 のメチルエーテルポリエチレンチオグリコールメタアクリレート、平均分子量 498 のパーフルオロヘプチルエチレングリコールメタアクリレート等のポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0131】

前記式(23)における R^4 は水素原子又はメチル基であり、当該 R^4 が水素原子の場合には、 R^8 は炭素数 1～20 のアルキル基、当該 R^4 がメチル基の場合には、 R^8 は炭素数 8～40 のアルキル基である。これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でも良く、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシル基、エポキシ基等の置換基で置換されていてもよい。式(23)で示

される低硬度モノマーを具体的に例示すると、ステアリルメタクリレート、ラウリルメタアクリレート、エチルヘキシルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ラウリルアクリレート等を挙げることができる。

【0132】

これら一般式(20)～(23)で表される低硬度モノマーの中でも、平均分子量475のメチルエーテルポリエチレングリコールメタアクリレート、平均分子量1000のメチルエーテルポリエチレングリコールメタアクリレート、トリアルキレングリコールジアクリレート、テトラアルキレングリコールジアクリレート、ノニルアルキレングリコールジアクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ラウリルアクリレートが特に好ましい。

【0133】

これら単独重合させたときのLスケールロックウェル硬度が40以下のラジカル重合性単量体は単独で用いても、数種以上混合して用いてもよい。

【0134】

なお、上記一般式(20)～(23)で示される化合物でも、置換基の組み合わせによっては単独重合させた際のLスケールロックウェル硬度が40以上のものがあるが、その場合には、これらの化合物は前述した高硬度モノマーまたは中硬度モノマーに分類される。

【0135】

〔中硬度モノマーの説明〕

その他モノマーは、上記高硬度モノマーでも低硬度モノマーでもないモノマー、即ち、単独硬化体のLスケールロックウェル硬度が40を超え60未満であるモノマー（中硬度モノマー）を含むこともできる。このような中硬度モノマーとしては、平均分子量650のポリテトラメチレングリコールジメタアクリレート、平均分子量1400のポリテトラメチレングリコールジメタアクリレート、ビス（2-メタクリロイルオキシエチルチオエチル）スルフィド等の2官能（メタ）アクリレート；アリルジグリコールカーボネート等の多価アリル化合物；1, 2-ビス（メタクリロイルチオ）エタン、ビス（2-アクリロイルチオエチル）

エーテル、1, 4-ビス (メタクリロイルチオメチル) ベンゼン等の多価チオアクリル酸及び多価チオメタクリル酸エステル化合物; アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸; メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、メタクリル酸ビフェニル等のアクリル酸及びメタクリル酸エステル化合物; フマル酸ジエチル、フマル酸ジフェニル等のフマル酸エステル化合物; メチルチオアクリレート、ベンジルチオアクリレート、ベンジルチオメタクリレート等のチオアクリル酸及びチオメタクリル酸エステル化合物; スチレン、クロロスチレン、メチルスチレン、ビニルナフタレン、 α -メチルスチレンダイマー、ブロモスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルピロリドン等のビニル化合物; オレイルメタクリレート、ネロールメタクリレート、ゲラニオールメタクリレート、リナロールメタクリレート、ファルネソールメタクリレート等の分子中に不飽和結合を有する炭化水素鎖の炭素数が6~25の(メタ)アクリレートなどのラジカル重合性単官能単量体等が挙げられる。

【0136】

[エポキシ系モノマーについての説明]

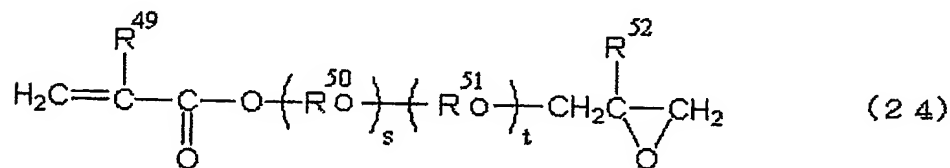
その他モノマーには、コーティング層と基材との密着性を更に向上させ、また、フォトクロミック化合物が該コーティング層に含まれる場合には、フォトクロミック化合物の耐久性を向上させるために、エポキシ系モノマーが含まれていることが好ましい。このようなエポキシ系モノマーとしては、ラジカル重合性基として(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物が好ましい。

【0137】

エポキシ系モノマーは通常下記式(24)で表される。

【0138】

【化31】

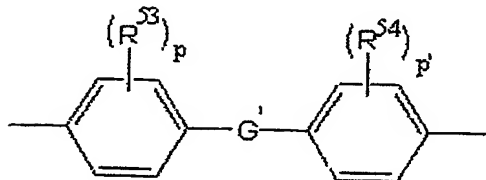


【0139】

〔式中、 R^{49} 及び R^{52} は各々独立に水素原子又はメチル基であり、 R^{50} 及び R^{51} は各々独立に炭素数 1～4 のアルキレン基、又は下記式で示される基である。〕

【0140】

【化32】



【0141】

〔式中、 G' は、酸素原子、硫黄原子、又は $-S(O_2)-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ および $-C(CH_3)(C_6H_5)-$ からなる群より選ばれるいずれかの基であり、 R^{53} 及び R^{54} は各々独立に炭素数 1～4 のアルキル基またはハロゲン原子であり、 p 及び p' は各々独立に 0～4 の整数である。〕

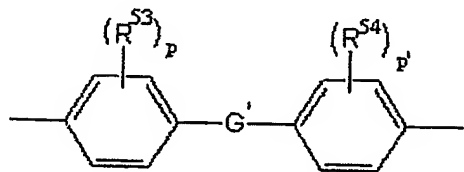
上記 R^{50} 及び R^{51} で示される炭素数 1～4 のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ブチレン基等が挙げられる。また、これらアルキレン基は、ヒドロキシル基、ハロゲン原子等で置換されていてもよい。

【0142】

また R^{50} 及び／又は R^{51} として下記式

【0143】

【化33】

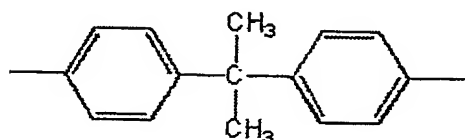


【0144】

で表される基としては、下記式

【0145】

【化34】



【0146】

で示される基であることが最も好ましい。

【0147】

上記一般式(24)で示されるエポキシ系モノマーを具体的に例示すると、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、 β -メチルグリシジルメタクリレート、ビスフェノールA-モノグリシジルエーテル-メタクリレート、4-グリシジルオキシメタクリレート、3-(グリシジル-2-オキシエトキシ)-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-(グリシジルオキシ-1-イソプロピルオキシ)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-グリシジルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、平均分子量540のグリシジルオキシポリエチレングリコールメタアクリレート等が挙げられる。これらの中でもグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートおよび平均分子量540のグリシジルオキシポリエチレングリコールメタアクリレートが特に好ましい。

【0148】

これらエポキシ系モノマーの配合割合は、その他モノマー中、0.01~30重量%、特に0.1~20重量%であるのが好適である。

【0149】

〔成分(II)：アミン化合物についての説明〕

次に、本発明で使用する(II)成分であるアミン化合物について説明する。

【0150】

本発明の組成物において、当組成物を硬化させて得られるコート層と基材との密着性を良好にするために(II)成分として使用されるアミン化合物は必須であ

る。アミン化合物としてはアミノ基を有する化合物が何ら制限なく使用できる。好適に使用できるアミン化合物を具体的に例示すると、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4,4-ジメチルアミノベンゾフェノン、ジアザビシクロオクタン等の非重合性低分子系アミン化合物、N,N-ジメチルアミノエチルメタアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタアクリレート等の重合性基を有するアミン化合物、n-(ヒドロキシエチル)-N-メチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジメトキシフェニル-2-ピペリジノエトキシシラン、N,N-ジエチルアミノメチルトリメチルシラン、(N,N-ジエチル-3-アミノプロピル)トリメトキシシラン等のシシル基を有するアミン化合物が挙げられる。

【0151】

これらアミン化合物は単独もしくは数種混合して使用することができる。これらアミン化合物の配合量としては、成分(I)すなわち全ラジカル重合性単量体100重量部に対して0.1~20重量部である。0.1重量部未満のとき、あるいは20重量部を超えるとときは、コート層と基材の密着性の向上効果が得られない。さらに20重量部を越えるときは、コート層の黄変を生じやすくなり好ましくない。効果の観点からアミン化合物の含有量は成分(I)100重量部に対して0.5~10重量部、特に1~10重量部であるのが好適である。

【0152】

本発明の組成物は、ラジカル重合開始剤を添加した後にプラスチックレンズ等の基材表面に塗布して硬化させることにより、基材に密着し、しかも高湿度条件下で保持しても容易に剥離しない被膜(コート層)を与えることができ、このような基材に対するコーティング剤として好適に使用することができる。特に本発明の組成物にフォトクロミック化合物を添加した組成物は、コーティング方法によりフォトクロミックプラスチックレンズを製造する際に使用するコーティング剤として特に好適である。以下、本発明の組成物に使用するラジカル重合開始剤及びフォトクロミック化合物について説明する。

【0153】

[ラジカル重合開始剤の説明]

本発明の光硬化性コーティング組成物には、該光硬化性コーティング組成物を光で硬化させるために、光重合開始剤を配合することが好ましい。

【0154】

光重合性開始剤を具体的に例示すれば、2, 6-ジメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、2, 6-ジクロルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、2, 6-ジメトキシベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド等のモノアシルフォスフィンオキシド系化合物；ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジメチルベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジクロルベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメトキシベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド等のビスアシルフォスフィンオキシド系化合物；ベンゾフェノール、アセトフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、メチルフェニルグリオキシレート、チオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-クロルチオキサントン、ジイソプロピルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ビス(η 5-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム、3, 3', 4, 4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、カンファークノン、ジベンゾスベロン、2-エチルアンスラキノン、4', 4''-ジエチルイソフタロフェノン、9, 10-フェナンスレンキノン、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2(オ-エトキシカルボニル)オキシム、ベンゾフェノン、オルソベンゾイル安息香酸メチル、オルソベンゾイル安息香酸、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1

、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-tert-ブチル-ジクロロアセトフェノン、4-tert-ブチル-トリクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン等を挙げることができる。

【0155】

これら光重合開始剤は、全ラジカル重合性単量体100重量部に対して0.001~5重量部の範囲で用いるのが一般的である。上記の光重合開始剤は単独で用いてもよいし、複数を混合して用いてもよい。

【0156】

また、本発明においては、光重合に替えて又は光重合開始剤と共に熱重合を使用することもできる。熱重合開始剤としては、特に限定されず、公知のものが使用できるが、代表的なものを例示すると、ベンゾイルパーオキサイド、p-クロロベンゾイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド；tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシジカーボネート、クミルパーオキシネオデカネート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート等のパーオキシエステル；ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシカーボネート等のパーカーボネート類；2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニ

トリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カーボニトリル)等のアゾ化合物等が挙げられる。

【0157】

これら熱重合開始剤の使用量は、重合条件や開始剤の種類、ラジカル重合性単量体の種類や組成によって異なり、一概に限定できないが、一般には、全ラジカル重合性単量体100重量部に対して0.01~10重量部の範囲で用いるのが好適である。上記の熱重合開始剤は単独で用いてもよいし、複数を混合して用いてもよい。

【0158】

〔フォトクロミック化合物の説明〕

本発明で使用するフォトクロミックとしては、フォトクロミック性を有する化合物を何ら制限なく使用することができる。フォトクロミック化合物としては、例えば、フルギミド化合物、スピロオキサジン化合物、クロメン化合物等のフォトクロミック化合物がよく知られており、本発明においては、これらのフォトクロミック化合物を特に制限なく使用することができる。

【0159】

上記のフルギミド化合物、スピロオキサジン化合物およびクロメン化合物としては、例えば特開平2-28154号公報、特開昭62-288830公報、WO94/22850号明細書、WO96/14596号明細書など記載されている化合物が好適に使用できる。

【0160】

また、優れたフォトクロミック性を有する化合物として、特開2001-114775号公報、特開2001-031670号公報、特開2001-011067号公報、特開2001-011066号公報、特開2000-347346号公報、特開2000-344762号公報、特開2000-344761号公報、特開2000-327676号公報、特開2000-327675号公報、特開2000-256347号公報、特開2000-229976号公報、特開2000-229975号公報、特開2000-229974号公報、特開2000-229973号公報号、特開2000-229972号公報、特開200

0-219687号公報、特開2000-219686号公報、特開2000-219685号公報、特開平11-322739号公報、特開平11-286484号公報、特開平11-279171号公報、特開平10-298176号公報、特開平09-218301号公報、特開平09-124645号公報、特開平08-295690号公報、特開平08-176139号公報、特開平08-157467号公報等に開示されている化合物も好適に使用することができる。

【0161】

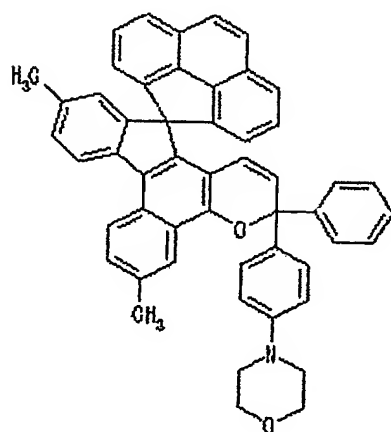
これらフォトクロミック化合物の中でも、クロメン系フォトクロミック化合物は、フォトクロミック特性の耐久性が他のフォトクロミック化合物に比べ高く、さらに本発明における組成物中においてフォトクロミック特性の発色濃度および退色速度の向上が他のフォトクロミック化合物に比べて特に大きいために、特に好適に使用することができる。さらにこれらクロメン系フォトクロミック化合物中でもその分子量が540以上の化合物は、本発明における組成物中において、発色濃度および退色速度といったフォトクロミック特性の向上が特に大きいため、好適に使用することができる。

【0162】

このようなクロメン系フォトクロミック化合物の中でも好適な化合物を具体的に例示すれば、下記構造のクロメン化合物を挙げることができる。

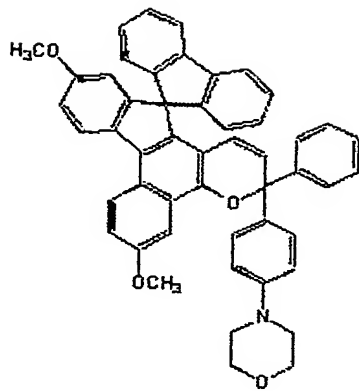
【0163】

【化35】



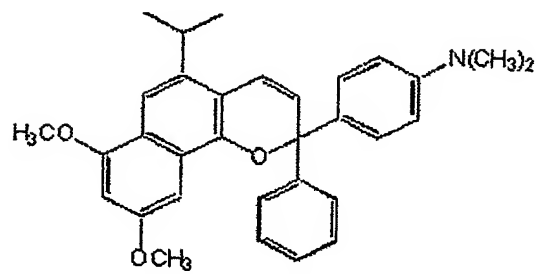
【0164】

【化 3 6】



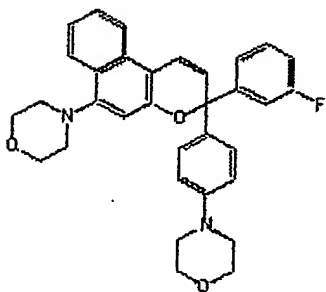
【0 1 6 5】

【化 3 7】



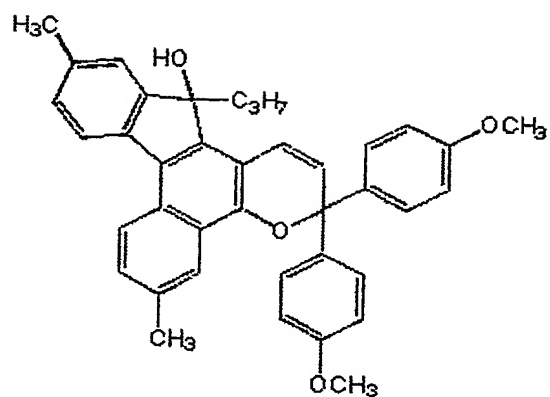
【0 1 6 6】

【化 3 8】



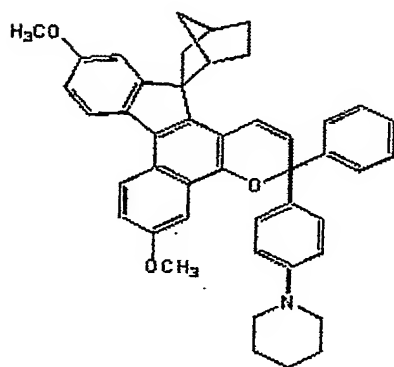
【0 1 6 7】

【化 39】



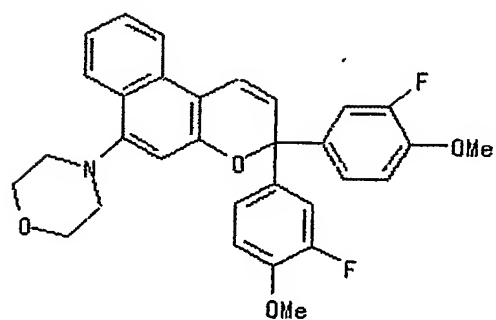
【0168】

【化 40】



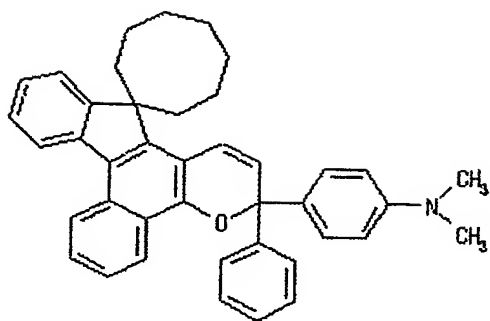
【0169】

【化 41】



【0170】

【化 4 2】



【0171】

これらフォトクロミック化合物は適切な発色色調を発現させるため、複数の種類のものを適宜混合して使用しても何ら構わない。

【0172】

本発明の組成物において、フォトクロミック化合物を添加する際のフォトクロミック化合物の配合量は、成分（I）すなわち全ラジカル重合性単量体100部に対して、0.01～20重量部であるのが好適である。フォトクロミック化合物の配合量が0.01重量部未満では発色濃度が低くなることがあり、一方、20重量部を越えると重合性単量体に十分に溶解しないため不均一となり、発色濃度のむらが生じることがある。このような観点からフォトクロミック化合物の添加量は成分（I）100重量部に対して0.05～15重量部、特に0.1～10重量部であるのがより好適である。なお、本発明の組成物を光学材料のコーティング剤として用いる場合には、コート層の厚さが薄い場合にはフォトクロミック化合物濃度を高く、薄い場合には低くすることにより適度な発色濃度を得ることが可能となる。具体的には、コーティング層厚さが10 μ m程度の際には全ラジカル重合性単量体100重量部に対してフォトクロミック化合物を5～15重量部程度、コーティング層厚さが50 μ m程度の際には0.1～5重量部程度とするのが特に好適である。

【0173】

本発明の組成物には、フォトクロミック化合物を添加した際のフォトクロミック化合物の耐久性の向上、発色速度の向上、退色速度の向上や成形性の向上のために、さらに界面活性剤、酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線

吸収剤、離型剤、着色防止剤、帯電防止剤、蛍光染料、染料、顔料、香料、可塑剤等の添加剤を添加してもよい。これら添加剤としては、公知の化合物が何ら制限なく使用される。

【0174】

例えば、界面活性剤としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系の何れも使用できるが、重合性単量体への溶解性からノニオン系界面活性剤を用いるのが好ましい。好適に使用できるノニオン正解面活性剤を具体的に挙げると、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、デカグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール・ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンフィトステロール・フィトスタノール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油・硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンラノリン・ラノリンアルコール・ミツロウ誘導体、ポリオキシエチレンアルキルアミン・脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルホルムアルデヒド縮合物、単一鎖ポリオキシエチレンアルキルエーテル等を挙げることができる。界面活性剤の使用に当たっては、2種以上を混合して使用してもよい。界面活性剤の添加量は、全重合性単量体100重量部に対し、0.1～20重量部の範囲が好ましい。

【0175】

また、酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤としては、ヒンダードアミン光安定剤、ヒンダードフェノール酸化防止剤、フェノール系ラジカル補足剤、イオウ系酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物等を好適に使用できる。これら酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤は、2種以上を混合して使用してもよい。さらにこれらの非重合性化合物の使用に当たっては、界面活性剤と酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤を併用して使用してもよい。これら酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤の添加量は、全重合性単量体

100重量部に対し、0.001～20重量部の範囲が好ましい。

【0176】

本発明の組成物を光学材料のコーティング剤として使用する場合、スピコートにより所望の厚さのコート膜が得られやすいという観点から、その25℃での粘度は20～1000cP、特に50～800cP、さらには70～500cPとするのが好適である。この粘度範囲とすることにより、後述するコーティング層の厚さを10～100μmと厚めに調整することが容易となり、特にフォトクロミック化合物を添加した際に、十分なフォトクロミック特性を発揮させることが可能となる。

【0177】

このような範囲に粘度調製するためには、密着性やフォトクロミック特性を向上させるラジカル重合性単量体が100cP以下の低粘度である場合が多いため、本組成物中に200cP以上、好ましくは500cP以上、より好ましくは2000cP以上の粘度を有する高粘度のラジカル重合性単量体を適宜混合することにより、目的の粘度とすればよい。

【0178】

また、本発明の組成物を眼鏡レンズ用のコーティング材料として使用する場合、その硬化体の屈折率が当該眼鏡レンズの屈折率とほぼ等しくなるように、配合する各成分、特にラジカル重合性単量体の配合割合を調整することが好ましい。一般には、屈折率1.48～1.75程度に調節される。

【0179】

本発明の組成物の調製方法は特に限定されず、所定量の各成分を秤取り混合することにより容易に調製することができる。なお、各成分の添加順序は特に限定されず全ての成分を同時に添加してもよいし、モノマー成分のみを予め混合し、後で、例えば重合させる直前にフォトクロミック化合物や他の添加剤を添加混合してもよい。なお、本発明の組成物の保存する場合には、ラジカル重合性単量体としてエポキシ系モノマーを含む場合には、該エポキシ系モノマーとアミン化合物は別個の包装とし、使用時に混合して用いるのが高い保存安定性を得ることができ好ましい。この場合には、他の成分は上記2包装に適宜分配すればよい。

【0180】

前記したように、本発明の組成物、特にフォトクロミック化合物を含有する本発明の組成物は、プラスチックレンズ等の光学材料基材用のコーティング剤として好適に使用できる。そこで、以下にこのような用途で使用する際の使用方法について説明する。

【0181】

本発明の組成物からなるコーティング剤が施用される光学材料基材としては、特に限定されず、ガラス及びプラスチック眼鏡レンズ、家屋や自動車の窓ガラス等公知の光学材料が挙げられるが、プラスチック眼鏡レンズに対して用いるのが特に好適である。

【0182】

プラスチック眼鏡レンズとしては、(メタ)アクリル樹脂系、ポリカーボネート系樹脂、アリル系樹脂、チオウレタン系樹脂、ウレタン系樹脂およびチオエポキシ系樹脂等のプラスチック系の眼鏡レンズが使用できるが、本発明の組成物により形成されるコート層との密着性およびその耐久性(特に高湿度条件下で保存したときの密着性の耐久性)が優れるという観点から、チオウレタン系樹脂、ウレタン系樹脂、チオエポキシ系樹脂又はアリル系樹脂からなる眼鏡レンズを使用するのが特に好適である。

【0183】

本発明の組成物からなるコーティング剤をプラスチックレンズ基材に施用するに際しては、その施用前に、密着性を向上させる目的でプラスチックレンズの前処理を行なうことが好ましい。前処理としては、塩基性水溶液又は酸性水溶液による化学的処理、研磨剤を用いた研磨処理、大気圧プラズマ及び低圧プラズマ等を用いたプラズマ処理、コロナ放電処理、火炎処理またはUVオゾン処理等を挙げることができるが、プラスチックレンズとコーティング層の密着性の観点から、アルカリ処理、プラズマ処理、又はコロナ放電処理を用いるのが好適である。また、プラスチックレンズの前処理においては、異なる2種類以上の処理を併用しても構わない。

【0184】

基材表面にコート層を形成するには、必要に応じてこのような前処理を行った後に基材の表面（表面及び／又は裏面の表面）に本発明の組成物からなるコーティング剤を塗布し、これを硬化させればよいが、この際の塗布方法は特に限定されず公知の被覆（コーティング）方法がなんら制限なく適用できる。具体的には、コーティング剤をスピンコーティング、スプレーコーティング、ディップコーティング、ディップスピンコーティング等の方法で塗布する方法が例示される。このような方法により塗布されるコーティング剤層の厚さ（硬化後のコート層の厚さに対応する）は特に限定されないが、特にフォトリソミック化合物を添加した場合には、フォトリソミック化合物濃度が低くても十分な発色濃度が得られ、またフォトリソミック特性の耐久性も良好なため、該厚さは比較的厚い方が好ましい。しかしながら一方で、コーティング層の厚さが厚い方が初期の黄色さも増加するため、硬化後のコート層厚さが $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 、特に $20 \sim 50 \mu\text{m}$ となるような厚さであるのが好ましい。このような厚めのコーティング厚さとするには前記した通り、硬化性組成物の 25°C における粘度を前記したような範囲に調整することによって容易に達成できる。因みに、プラスチックレンズに汎用的に施用されているハードコート用コーティング剤等のコーティング組成物は均一な塗膜を得るために溶媒等が含まれているため、その 25°C における粘度は通常 5 cP 以下であり、またそれにより得られるコーティング層の厚さも数 μm 以下であり、このような厚さと比較すると上記 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ という厚さは非常に厚いものである。

【0185】

また、硬化方法としては使用するラジカル重合開始剤の種類に応じて光硬化法、あるいは熱硬化法が適宜採用される。得られるコート膜の物性及び外観等の観点からは、光重合開始剤を用いて光照射により硬化させた後、加熱して重合を完結させる方法を採用するのが好適である。この際に、熱重合開始剤を併用していても構わない。このとき、光硬化に使用される光源としては、メタルハライドランプ、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、殺菌ランプ、キセノンランプ、カーボンアーク、タングステンランプ等の有電極ランプ、または無電極ランプ等を用いることができる。また、光源として電子線を用いてもよく

、この場合には光重合開始剤を添加せずにコーティング層を硬化させることもできる。また、熱硬化法としては、重合炉中で熱を施して熱重合させる方法、または重合炉中で赤外線を照射して重合硬化させる方法等を挙げることができる。

【0186】

このようにして本発明の組成物の硬化体からなるコート層が形成された光学材料はそのままでも使用することが可能であるが、より好ましくはさらにハードコート材で被覆することが好ましい。ハードコート層で被覆することにより、該光学材料の耐擦傷性を向上させることができる。当該ハードコート層としては公知のものがなんら制限なく使用でき、シランカップリング剤やケイ素、ジルコニウム、アンチモン、アルミニウム等の酸化物のゾルを主成分とするハードコート用コーティング剤を塗布後硬化させたものや、有機高分子体を主成分とするハードコート用コーティング剤を塗布後硬化させたものが挙げられる。本発明においては、コーティング組成物中にシリルモノマーを採用することにより、より強固にまた簡便に十分な密着性を得ることができる。

【0187】

また、本発明の組成物からなるコート層さらに必要に応じてその上に形成されるハードコート層上に、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 等の金属酸化物から成る薄膜の蒸着や有機高分子体の薄膜の塗布等による反射防止処理、帯電防止処理等の加工及び2次処理を施すことも勿論可能である。

【0188】

【実施例】

以下、実施例および比較例を掲げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0189】

以下に使用した化合物の略号と名称を示す。その他のラジカル重合性単量体については、括弧内に「ホモ-HL」として、各化合物（モノマー）を注型重合（30℃から90℃まで20時間かけて昇温し、さらに120℃で2時間重合した。）して単独重合したときに得られる硬化体のLスケールでのロックウェル硬度を記載した。該硬度の測定方法は、硬化体を25℃の室内で1日保持した後、明

石ロックウエル硬度計（形式：AR-10）を用いて測定した。なお、グリシジルメタアクリレートはエポキシ系モノマーである。

【0190】

（1）成分（I）：ラジカル重合性単量体

〔成分(I-1)：マレイミド化合物〕

PMI：N-フェニルマレイミド

LMI：N-ラウリルマレイミド

BMI-1：4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド

BMI-2：2, 2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン。

【0191】

〔成分(I-2)：シリルモノマー〕

TMSiMA： γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン

DMSiMA： γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン。

【0192】

〔成分(I-2)：イソシアネートモノマー〕

MOI：2-イソシアナトエトキシメタアクリレート。

【0193】

〔成分(I-3)：エステル結合含有モノマー〕

EB6A：ポリエステルオリゴマーヘキサアクリレート（ダイセル・ユーシービー社：EB1830）

HP：ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート

EBA：アクリル化アクリルコポリマー（ダイセル・ユーシービー社：EB1701）

FA3：平均分子量458の ω -カルボキシーポリカプロラクトンモノアクリレート

HOA：2-アクリロイルオキシエチルコハク酸

HOB：2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタレート

DPCA：平均分子量1200のポリカプロラクトン変性ジペンタエリスリトール

ルヘキサアクリレート (日本化薬社: DPCHA-60)

〔成分(I-4): その他モノマー〕

・高硬度モノマー

TMP T: トリメチロールプロパントリメタクリレート (ホモ-HL=122)

GMA: グリシジルメタアクリレート (ホモ-HL=80) (注: 該モノマーはエポキシ系モノマーでもある。)

BPE: 2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン (ホモ-HL=110)

U6A: ウレタンオリゴマーヘキサアクリレート (ホモ-HL=100) (新中村化学社: U-6HA)

・低硬度モノマー

9GA: 平均分子量532のポリエチレングリコールジアクリレート (ホモ-HL<20)

MePEGMA: 平均分子量1000のメチルエーテルポリエチレングリコールメタクリレート (ホモ-HL<20)

BPE0: 平均分子量776の2, 2-ビス(4-アクリロイルオキシポリエチレングリコールフェニル)プロパン (ホモ-HL<40)。

【0194】

(2) 成分(II): アミン化合物

NMDEA: N-メチルジエタノールアミン

DMEMA: N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート。

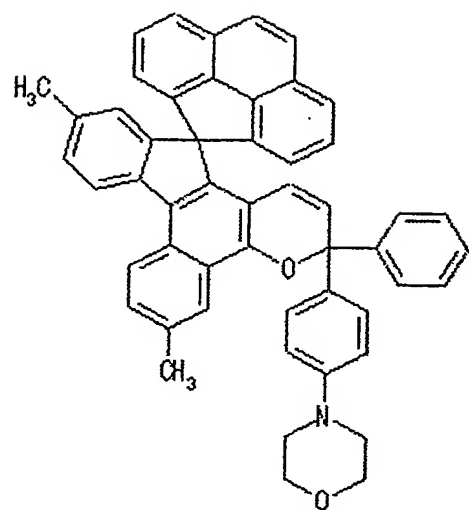
【0195】

(3) フォトクロミック化合物

クロメン1 (以下、C1ともいう): 下記構造の化合物

【0196】

【化 4 3】

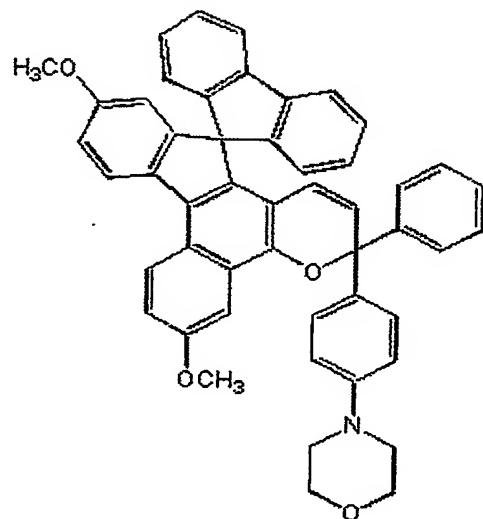


【0197】

クロメン 2（以下、C2ともいう）：下記構造の化合物

【0198】

【化 4 4】

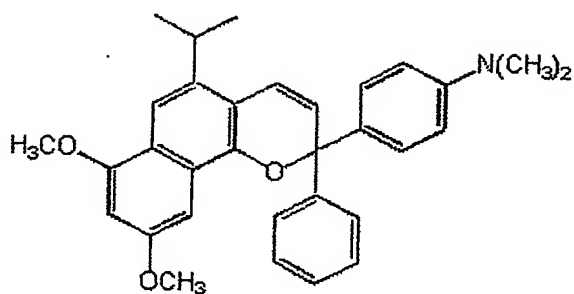


【0199】

クロメン 3（以下、C3ともいう）：下記構造の化合物

【0200】

【化 4 5】

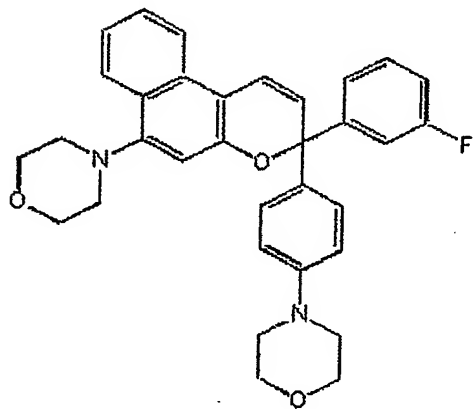


【0201】

クロメン 4 (以下、C4 ともいう) : 下記構造の化合物

【0202】

【化 4 6】

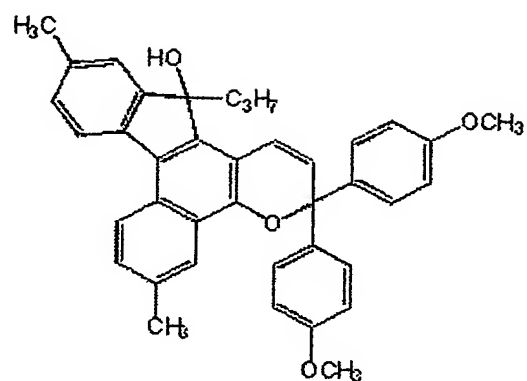


【0203】

クロメン 5 (以下、C5 ともいう) : 下記構造の化合物

【0204】

【化 4 7】

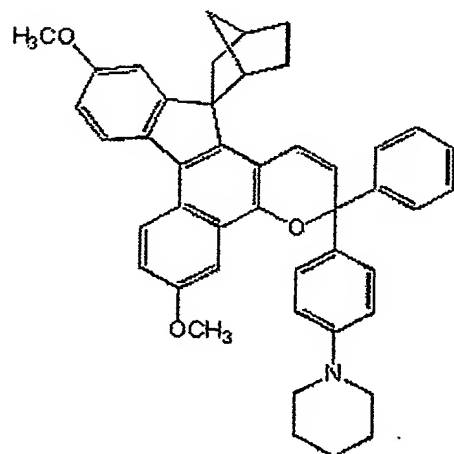


【 0 2 0 5 】

クロメン 6（以下、C6ともいう）：下記構造の化合物

【 0 2 0 6 】

【化48】

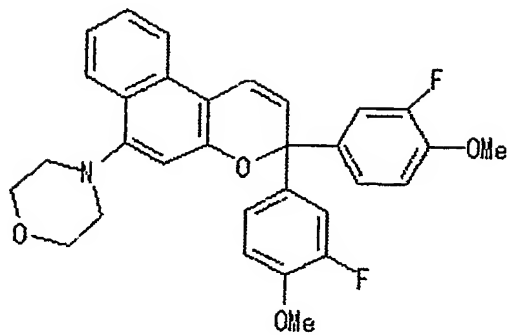


【0 2 0 7】

クロメン 7 (以下、C7ともいう) : 下記構造の化合物

【0208】

【化49】

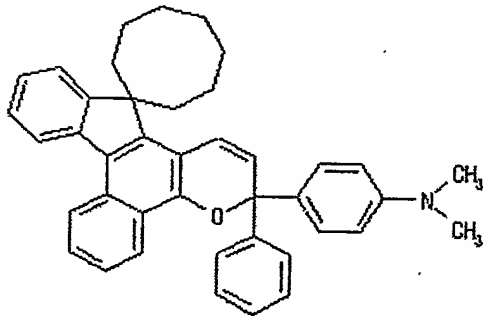


【0209】

クロメン 8（以下、C8ともいう）：下記構造の化合物

【0210】

【化50】



【0211】

(4) 重合開始剤

CGI1800：1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンとビス（2，6-ジメトキシベンゾイル）-2，4，4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキサイドの3対1の比の混合物。

【0212】

(5) 安定剤

LS765：ビス（1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピペリジル）セバケート。

【0213】

(6) プラスチックレンズ

CR39 (アリル樹脂プラスチックレンズ; 屈折率=1.50)

MR (チオウレタン系樹脂プラスチックレンズ; 屈折率=1.60)

TE (チオエポキシ系樹脂プラスチックレンズ; 屈折率=1.71)

SPL (メタクリル系樹脂プラスチックレンズ; 屈折率=1.54)

TR (ウレタン系樹脂プラスチックレンズ; 屈折率=1.53)

実施例 1

〔本発明の組成物からなるコーティング剤 A の調製〕

4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド 1.5 重量部、トリメチロールプロパントリメタクリレート 18.5 重量部、平均分子量 776 の 2, 2-ビス(4-アクリロイルオキシポリエチレングリコールフェニル)プロパン 30 重量部、平均分子量 532 のポリエチレングリコールジアクリレート 20 重量部、ウレタンオリゴマーヘキサアクリレート 20 重量部、グリシジルメタクリレート 10 重量部からなる重合性単量体 100 重量部に、N-メチルジエタノールアミンを 3 重量部、LS765 を 5 重量部、重合開始剤として CGI1800 を 0.2 重量部添加し十分に混合し、光硬化性のコーティング剤 A を得た。この混合液の動粘度を、キャノン-フェンスケ粘度計を用いて測定した。測定は JISK2283 に準拠し、25℃で行った。得られた動粘度とあらかじめ測定した試料の比重より、式〔粘度(cP) = 動粘度(cSt) × 比重(g/cm³)〕を用いて試料の粘度を算出したところ 142 cP であった。

【0214】

〔試料作成〕

試料 1 の作成: チオウレタン系樹脂プラスチックレンズ(MR)の凸面全体に、大気圧プラズマ照射器(株式会社キーエンス製 ST-7000)を用いて、90 秒間の大気圧プラズマ処理を行い、40℃の温水約 2 ml で凸面を洗浄した後、光硬化性のコーティング剤 A を、MIKASA 製スピンコーター 1H-DX2 を用いて、回転数を段階的に上げて(具体的には 60 r.p.m で 40 秒 → 400 r.p.m で 2 秒 → 600 r.p.m で 4 秒)スピンコートした。次いで、コーティング剤 A で被覆された凸面を上面にしてレンズを保持し、窒素ガス雰囲気中で照射強度が 100 mW/cm² 程度のコールドリフレクターを装備したメタルハイドラ

ンプを用いて180秒間照射し、コーティング剤Aを硬化させた。その後、レンズの凸面を下面にして保持し、さらに120℃で1時間加熱した。得られたコート層（コート層A）を有するプラスチックレンズについてフィルメトリクス社製薄膜測定装置を用いてコート層Aの厚さを測定した。このレンズを試料（試料1）として後述するレンズとコーティング層との密着性を評価するための密着性試験1を行った。

【0215】

試料2の作成： 別に、試料1を製造するのと同様にしてコーティング剤Aの硬化体からなるコート層（コート層A）を有するプラスチックレンズ得た。次いで、コート層の厚さを測定した後に該プラスチックレンズをアセトンで洗浄して十分に風乾して清澄な状態とし、次いで10%NaOH水溶液に10分浸漬した後に十分に水洗して再び風乾した。このレンズをハードコート用コーティング剤〔（株）トクヤマ社製TS56Hハードコート液〕に浸し、30cm/分で引き上げた後、60℃で15分予備乾燥後、130℃で2時間加熱硬化して試料とし、ハードコート層を有する試料（試料2）を作成した。

【0216】

試料3の作成： 試料2と同様にして試料3を作成した。

【0217】

〔試料評価〕

（1）レンズとコート層Aとの密着性（以下、密着性1ともいう）

硬化後0.5～24時間室温放置した試料1のコート層の表面に、カッターナイフで1mm×1mmのマス目を100個つけた。続いて、市販のセロハンテープを貼り付けて、次いでそのセロハンテープを素早く剥がした時のコーティング層の剥がれ状態を目視により確認する碁盤目試験により評価した。評価は、100個のマス目のうち何個が剥離せずに残ったかで評価し、（評価後の残存マス目数）／（評価前のマス目数＝100）が100／100を◎、99～95／100を○、94～80／100を△、79～50／100を▲、49／100以下を×とする5段階評価とした。その結果を他の実施例及び比較例の結果と共に表3に示す。

【0218】

(2) コート層Aとハードコート層との密着性 (以下、密着性2ともいう)

ハードコート層形成後0.5～24時間室温放置した試料2の表面に、カッターナイフで1mm×1mmのマスを100個つけ、上記(1)と同様に基盤目試験を行い、密着性2を評価した。その結果を他の実施例及び比較例の結果と共に表3に示す。なお、ここで残存マス数はコート層Aおよびハードコート層の両層とも剥離せずに残ったマス数とした。

【0219】

(3) 耐湿試験後の密着性

ハードコート層形成後、温度40℃、湿度90%RHの条件下一週間さらには1ヶ月間放置した試料3について、上記(1)と同様にして基盤目試験を行った。この耐湿試験1週間後の密着性を密着性3とし、耐湿試験1ヶ月後の密着性を密着性4とする。また、その結果を他の実施例及び比較例の結果と共に表3に示す。なお、評価において残存マス数は、上記(2)と同様にコート層Aおよびハードコート層の両層とも剥離せずに残ったマス数とした。

【0220】

実施例2～17

コーティング剤Aと同様の方法で、表1に示す成分を混合して、本発明の組成物からなる光硬化性のコーティング剤B～Hを得た。

【0221】

表3に示すコーティング剤およびレンズ基材を用い、また表3に示すレンズ基材の前処理を用いたこと以外は実施例1と同様にして試料を作成し、評価した。評価結果を表3に示す。以下に、表3に示した前処理の具体的な方法を示す。

【0222】

〔レンズ基材の前処理方法〕

(1) 大気圧プラズマ処理 (表3では、プラズマと記す。)

レンズ基材の凸面全体に、大気圧プラズマ照射器 (株式会社キーエンス製ST-7000) を用いて、90秒間の大気圧プラズマ処理を行い、その後40℃の温水約2mlで凸面を洗浄し、風乾させた。

(2) コロナ放電処理 (表3では、コロナと記す。)

レンズ基材の凸面全体に、京都電気機器(株)製コロジェット1000を用いて90秒間コロナ放電処理した。

(3) アルカリ水溶液処理

50℃に加温した10%水酸化ナトリウム水溶液にレンズ基材を6分間浸した後、水道水で約10分間流水洗浄を行った。その後、80℃のオーブンで20分間乾燥させた。

(4) 研磨剤処理

約1 μ mの粒径を有するアルミナ粒子を蒸留水に分散させ、この液を布につけてレンズ基材の凸面全体を擦った。その後、水道水で洗浄を行い、80℃のオーブンで20分間乾燥させた。

【0223】

比較例1～7

コーティング剤Aと同様の方法で、表2に示す成分を混合して、光硬化性のコーティング剤T～Vを得た。なお、T及びUはマレイミド化合物を含有しない比較実験用のコーティング剤であり、Vはアミン化合物を含有しない比較実験用のコーティング剤である。

【0224】

表4に示すコーティング剤およびレンズ基材を用い、また表4に示すレンズ基材前処理も用いたこと以外は実施例1と同様にして試料を作成し、評価した。評価結果を表4に示す。なお、比較例2～4及び7に関しては、密着性1しか評価していない。

【0225】

【表 1】

コーティング剤	成分(1-1) (質量部)	成分(1-2) (質量部)	成分(1-3) (質量部)	成分(1-4) (質量部)	成分(1) (質量部)	重合開始剤 (質量部)	安定剤 (質量部)	クロメン化合物 (質量部)	粘度 (cP)
A	BMI-1 1.5	—	—	TMPT/BPEO/9GA/U6A/GMA 18.5/30/20/20/10	NMDEA 3	CGI1800 0.2	LS765 5	—	142
B	BMI-1 1	—	—	TMPT/BPEO/9GA/GMA 10/60/20/9	NMDEA 5	CGI1800 0.3	LS765 5	—	106
C	BMI-2 2	—	—	TMPT/BPE/U6A/MePEGMA/GMA 10/48/15/15/10	NMDEA 5	CGI1800 0.2	LS765 5	—	130
D	PMI 5	—	—	TMPT/BPEO/9GA/GMA 10/30/15/5	DMEMA 5	CGI1800 0.2	LS765 5	—	123
E	LMI 10	—	—	TMPT/BPE/U6A/9GA/GMA 10/10/30/20/20	NMDEA 5	CGI1800 0.2	LS765 5	—	113
F	BMI-1 1	TMSiMA 10	—	TMPT/BPEO/U6A/9GA/GMA 10/35/14/20/10	NMDEA 3	CGI1800 0.2	LS765 5	—	109
G	BMI-1 1	DMSiMA 10	HP 10	TMPT/9GA/U6A/GMA 20/24/25/10	NMDEA 1	CGI1800 0.5	LS765 5	—	135
H	LMI 5	MOI 7	EBA/HOA 10/5	TMPT/BPEO/9GA/GMA 10/30/15/18	NMDEA 5	CGI1800 0.5	LS765 5	—	158
I	BMI-1 1	—	—	TMPT/BPEO/9GA/U6A/GMA 15/40/14/20/10	NMDEA 3	CGI1800 0.5	LS765 5	C1 3	118
J	BMI-1 1	—	—	BPE/MePEGMA/U6A/GMA 50/20/15/14	NMDEA 5	CGI1800 0.45	LS765 5	C1 3	128
K	BMI-1 0.5	TMSiMA 10	—	BPEO/9GA/U6A/GMA 45/20/15/9.5	NMDEA 3	CGI1800 0.4	LS765 5	C2 3	111
L	BMI-1 1.5	TMSiMA 10	HP/EB6A 10/15	TMPT/BPEO/9GA/GMA 10/35/13.5/5	DMEMA 3	CGI1800 0.5	LS765 5	C1 3	115
M	BMI-2 1	TMSiMA 10	HP 10	TMPT/BPEO/9GA/U6A/GMA 10/20/20/24/5	NMDEA 5	CGI1800 0.5	LS765 5	C3 3	131
N	PMI 3	TMSiMA 10	FA3/HOB 10/10	TMPT/9GA/U6A/GMA 15/20/30/2	NMDEA 5	CGI1800 0.5	LS765 5	C4 3	145

【0226】

【表 2】

コーティング剤	成分(I-1) (重量部)	成分(I-2) (重量部)	成分(I-3) (重量部)	成分(I-4) (重量部)	成分(II) (重量部)	重合開始剤 (重量部)	安定剤 (重量部)	クロメン化合物 (重量部)	粘度 (cP)
O	BMI-1 1.5	TMSiMA 5	DPCA 8.5	TMPT/BPEO/9GA/GMA 10/40/25/10	NMDEA 3	CGI1800 0.5	LS765 5	C5 3	106
P	BMI-1 1	TMSiMA 10	HP/EB6A 5/10	BPEO/9GA/U6A/GMA 40/15/9/10	DMEMA 7	CGI1800 0.45	LS765 5	C6 3	112
Q	BMI-1 2	DMSiMA 10	EBA 15	TMPT/BPE/U6A/GMA 15/40/9/9	NMDEA 10	CGI1800 0.5	LS765 5	C7 3	117
R	BMI-1 5	TMSiMA 15	EBA/EB6A 10/15	TMPT/BPE/MePEGMA/GMA 5/25/15/10	DMEMA 5	CGI1800 0.5	LS765 5	C8 3	121
S	BMI-1 1	DMSiMA 10	HP/EB6A 10/15	TMPT/BPEO/9GA/GMA 10/30/19/5	NMDEA 5	CGI1800 0.5	LS765 5	C4/C7/C8 0.5/1.5/2	105
T	—	—	—	TMPT/BPEO/U6A/9GA/GMA 20/40/10/20/10	NMDEA 3	CGI1800 0.2	LS765 5	—	121
U	—	TMSiMA 10	HP 5	TMPT/BPE/9GA/U6A/GMA 5/50/10/15/5	NMDEA 5	CGI1800 0.25	LS765 5	—	118
V	BMI-1 1	TMSiMA 5	HP 10	TMPT/BPEO/U6A/9GA/GMA 10/20/30/14/10	—	CGI1800 0.3	LS765 5	—	135
W	LMI 5	TMSiMA 5	HP 10	TMPT/BPE/9GA/U6A 10/45/10/15	NMDEA 30	CGI1800 0.5	LS765 5	C1 3	110
X	—	DMSiMA 30	—	TMPT/BPEO/U6A/MePEGMA/GMA 10/10/30/10/9	DMEMA 5	CGI1800 0.5	LS765 5	C8 3	127

【0227】

【表3】

実施例No	コーティング剤	レンズ基材	前処理方法	膜厚 (μm)	密着性1	密着性2	密着性3	密着性4
1	A	MR	ブラズマ	40	◎	○	◎	◎
2	A	CR39	ブラズマ	41	○	○	○	△
3	A	TE	ブラズマ	40	◎	◎	◎	◎
4	A	SPL	ブラズマ	40	◎	○	○	△
5	A	TR	ブラズマ	39	○	◎	○	○
6	B	MR	ブラズマ	33	◎	○	◎	◎
7	C	MR	アルカリ	38	◎	○	◎	◎
8	D	TR	コロナ	37	○	◎	◎	○
9	E	SPL	ブラズマ	35	◎	○	○	△
10	F	MR	アルカリ	33	◎	◎	◎	◎
11	G	MR	研磨	40	◎	◎	◎	◎
12	G	CR39	ブラズマ	39	◎	◎	◎	○
13	G	TE	コロナ	38	◎	◎	◎	◎
14	G	SPL	コロナ	39	◎	◎	◎	○
15	G	TR	ブラズマ	39	◎	◎	◎	◎
16	H	MR	アルカリ	42	◎	◎	◎	◎
17	H	TE	アルカリ	41	◎	◎	◎	◎

【0228】

【表 4】

比較例No	コーティング剤	レンズ基材	前処理方法	膜厚 (μm)	密着性1	密着性2	密着性3	密着性4
1	T	MR	フラスマ	37	▲	x	—	—
2	T	CR39	フラスマ	38	x	—	—	—
3	T	TE	フラスマ	39	x	—	—	—
4	T	SPL	フラスマ	37	x	—	—	—
5	T	TR	フラスマ	37	▲	x	—	—
6	U	MR	コロナ	35	◎	◎	◎	x
7	V	MR	アルカリ	40	x	—	—	—

【0229】

前記表 3 から明らかなように、実施例 1～17 における本発明の組成物からなるコーティング剤を用いて得られたコート膜は、レンズ基材とコーティング層との密着性（密着性 1）、コーティング層とハードコート層との密着性（密着性 2）、更には耐湿試験 1 週間後の密着性（密着性 3）が良好である。しかし、実施例 1～9 に用いた組成物には、シリルモノマーを添加していないため、シリルモノマーを採用している実施例 10～17 に比べて、密着性 2 および耐湿試験 1 ヶ月後の密着性（密着性 4）が若干低下する傾向が見られた。シリルモノマーを採

用しない場合、若干の密着性低下が見られるものの、マレイミド化合物を添加しているために非常に優れた密着性を有している。これに対し、表4の比較例1～6の結果に示されるようにマレイミド化合物をコーティング剤中に含まない場合には、密着性4を満足するものは得られていない。特に、比較例1～5に示すように、マレイミド化合物、シリルモノマー更にはエステル結合含有モノマーを含まない場合には、密着性1の段階で密着性が得られていない。比較例6では、シリルモノマー及びエステル結合含有モノマーを含むコーティング剤を使用しているため密着性3までは良好だが、密着性4では著しくその密着性が低下する。また、比較例7のようにコーティング剤中に「アミン化合物」を含まない場合には、密着性1の段階で十分な密着性が得られていない。

【0230】

実施例18～36

コーティング剤Aと同様の方法で、表1及び表2に示す成分を混合して、フォトクロミック化合物を含有する本発明の組成物からなる光硬化性のコーティング剤I～Sを得た。次に、表5に示すコーティング剤およびレンズ基材を用い、また表5に示す前処理方法を採用したこと以外は実施例1と同様にして試料1～3に相当する試料を作成し、試料1について各種フォトクロミック特性（最大吸収波長、発色濃度、退色速度及び耐久性）を以下の方法で測定した。また、上記試料1～3について、実施例1と同様に密着性1～4の評価を行った。その結果を表5に示した。

【0231】

(1) 最大吸収波長 (λ_{max})

試料に、浜松ホトニクス製のキセノンランプL-2480 (300W) SHL-100をエアロマスフィルター（コーニング社製）を介して20℃±1℃、重合体表面でのビーム強度365nm=2.4mW/cm², 245nm=24μW/cm²で120秒間照射して発色させ、このときの最大吸収波長を（株）大塚電子工業製の分光光度計（瞬間マルチチャンネルフォトディテクターMCPD1000）により求めた。なお、最大吸収波長は、発色時の色調に関係する。

【0232】

(2) 発色濃度

120秒間光照射した後の、最大吸収波長における吸光度 $\{\epsilon(120)\}$ と、光照射していない状態の硬化体の上記波長における吸光度 $\{\epsilon(0)\}$ との差 $\{\epsilon(120) - \epsilon(0)\}$ を求めこれを発色濃度とした。この値が高いほどフォトクロミック性が優れているといえる。

【0233】

(3) 退色速度

120秒間光照射した後、光の照射を止め、硬化体の最大吸収波長における吸光度が前記 $\{\epsilon(120) - \epsilon(0)\}$ の1/2まで低下するのに要する時間 $\{t_{1/2}(\text{min})\}$ を測定した。この時間が短いほどフォトクロミック性が優れているといえる。

【0234】

(4) フォトクロミック特性の耐久性 (表5における耐久性)

光照射による発色の耐久性を評価するために次の劣化促進試験を行った。すなわち、得られたフォトクロミック化合物を含むコーティング層を有するレンズをスガ試験器(株)製キセノンウェザーメーターX25により200時間促進劣化させた。その後、前記発色濃度の評価を試験の前後で行い、試験前の発色濃度 (A_0) および試験後の発色濃度 (A_{200}) を測定し、 $\{(A_{200}/A_0) \times 100\}$ の値を残存率 (%) とし、発色の耐久性の指標とした。残存率が高いほど発色の耐久性が高い。

【0235】

【表 5】

実施例No	コーティング剤	レンズ基材	前処理方法	膜厚 (μm)	密着性1	密着性2	密着性3	密着性4	λ max (nm)	発色濃度	退色速度 (分)	耐久性 (%)
18	I	MR	ブラズマ	37	◎	○	◎	○	610	0.80	1.2	42
19	I	CR39	ブラズマ	38	◎	○	○	△	610	0.82	1.2	44
20	I	TE	ブラズマ	38	◎	◎	◎	◎	610	0.81	1.4	42
21	I	SPL	ブラズマ	36	○	○	○	△	610	0.76	1.3	40
22	I	TR	ブラズマ	38	○	○	○	△	610	0.80	1.2	43
23	J	MR	アルカリ	40	◎	◎	◎	○	610	0.83	1.1	41
24	K	TR	コロナ	35	◎	◎	◎	△	600	0.72	1.4	38
25	L	TE	コロナ	36	○	◎	○	◎	610	0.75	1.1	41
26	M	SPL	ブラズマ	41	◎	◎	◎	◎	588	0.88	1.7	45
27	N	MR	ブラズマ	43	◎	◎	◎	◎	474	0.92	1.6	37
28	O	CR39	コロナ	35	◎	◎	◎	◎	576	0.72	1.6	34
29	P	MR	研磨	35	◎	◎	◎	◎	580	0.83	1.1	35
30	Q	MR	アルカリ	37	◎	◎	◎	◎	446	0.94	1.8	39
31	R	TE	アルカリ	39	◎	◎	◎	◎	586	1.05	1.7	40
32	S	MR	ブラズマ	36	◎	◎	◎	◎	480	0.83	1.7	40
33	S	CR39	ブラズマ	35	◎	◎	◎	◎	590	1.05	1.7	43
34	S	TE	ブラズマ	36	◎	◎	◎	◎	480	0.85	1.6	39
35	S	SPL	ブラズマ	36	◎	◎	◎	◎	590	1.05	1.7	43
36	S	TR	ブラズマ	35	◎	◎	◎	◎	478	0.83	1.6	38
									590	1.00	1.6	41
									480	0.80	1.7	42
									590	0.96	1.7	45
									480	0.81	1.7	38
									590	0.98	1.7	40

【 0 2 3 6 】

比較例 8 ～ 1 3

コーティング剤 A と同様の方法で、表 2 に示す成分を混合して、フォトクロミック化合物を含有する光硬化性のコーティング剤 W 及び X を得た。次に、表 6 に示すコーティング剤およびレンズ基材を用い、表 6 に示すレンズ基材に対する前処理方法を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして試料 1 ～ 3 に相当する試料を作成し、試料 1 について各種フォトクロミック特性（最大吸収波長、発色濃度、退色速度及び耐久性）を実施例 1 8 ～ 3 6 と同様な方法で測定した。また、上記試料 1 ～ 3 について、実施例 1 と同様に密着性 1 ～ 4 の評価を行った。その結果を表 6 に示した。

【 0 2 3 7 】

【表 6】

比較例No	コーティング剤	レンズ基材	膜厚 (μm)	密着性1	密着性2	密着性3	密着性4	λ_{max} (nm)	発色濃度	退色速度 (分)	耐久性 (%)
8	W	MR	37	◎	◎	△	×	610	0.82	1.0	5
9	W	CR39	36	○	○	△	×	610	0.79	0.9	5
10	W	TE	36	○	◎	△	×	610	0.80	0.8	9
11	W	SPL	35	◎	◎	△	×	610	0.80	1.0	7
12	W	TR	34	○	◎	△	×	610	0.77	1.0	3
13	X	MR	39	◎	◎	▲	×	586	0.95	2.5	8

【0238】

前記表 5 から明らかなように、実施例 18～36 における本発明の組成物から

なるコーティング剤を用いて作成した試料（フォトクロミックプラスチックレンズ）のフォトクロミック特性並びに密着性は十分に良好であった。一方、表 6 に示されているように、比較例 8 ～ 1 2 の場合には光硬化性コーティング組成物（コーティング剤 W）中にラジカル重合性単量体としてマレイミド化合物等を含んでいるため密着性はさほど低下しないものの、アミン化合物を本発明で規定する量より多く含んでいるため、フォトクロミック特性の一つである耐久性が著しく低下している。また、比較例 1 3 の場合には光硬化性コーティング組成物（コーティング剤 X）中にマレイミド化合物を含まず、更にシリルモノマーを本発明で規定する量より多く含んでいるため、密着性が低下し、フォトクロミック特性も著しく低下している。

【 0 2 3 9 】

【発明の効果】

本発明の組成物は、プラスチックレンズ等の光学材料基材の表面に塗布して硬化させたことにより基材に対して良好な密着性を有するコート層を形成することができる。しかも、このコート層は、その上にハードコートを施した場合におけるハードコート層との密着性も良好であり、コート層形成後の基材を高湿度の条件下で長期間保存して剥離することがない。また、フォトクロミック化合物を含有する本発明の組成物を硬化させて得られる硬化体は良好なフォトクロミック特性を示す。したがって、このような本発明の組成物は、コーティング法によりフォトクロミックプラスチックレンズを製造する際のコーティング剤（フォトクロミック性を付与するためのコーティング剤）として優れたものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 プラスチックレンズ等の基材に施用して、該基材表面上にフォトリソミック特性が良好で且つ基材との密着性に優れるフォトリソミックコート層を形成することができるコーティング用組成物を提供すること。

【解決手段】 にN-フェニルマレイミド等のマレイミド化合物を0.01～20重量%、さらに必要に応じてγ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等のシリルモノマーやポリエステルオリゴマーヘキサアクリレート等のアクリロイルオキシ基以外の部位にオキシカルボニル基を有するモノマーを含有するモノマー成分100重量部に対してN-メチルジエタノールアミン等のアミン化合物を0.1～20重量部を含有する組成物をコーティング剤として使用する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-372835
受付番号	50201953148
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成14年12月25日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年12月24日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 1 8 2]

1. 変更年月日 1 9 9 4 年 4 月 6 日
[変更理由] 名称変更
住 所 山口県徳山市御影町 1 番 1 号
氏 名 株式会社トクヤマ
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 4 月 2 3 日
[変更理由] 住所変更
住 所 山口県周南市御影町 1 番 1 号
氏 名 株式会社トクヤマ

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.